

Einfluss von inerten und katalytisch aktiven Feststoffpulvern auf die Kinetik der Gasabsorption

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Aydin Kaya
aus Varto

1. Referent: Prof. Dr. A. Schumpe
 2. Referent: Prof. Dr. H. K. Cammenga
- eingereicht am: 28.04.2003
mündliche Prüfung am: 12.08.2003
Druckjahr: 2004

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1998 bis Oktober 2002 am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Braunschweig angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Adrian Schumpe möchte ich für die Themenstellung danken.

Herrn Prof. Dr. H. K. Cammenga danke ich für die Übernahme des zweiten Referats.

Darüber hinaus möchte ich mich für die geistreichen Diskussionen und die stetige Hilfsbereitschaft bei den ehemaligen und gegenwärtigen Angehörigen der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Schumpe bedanken, namentlich Christian Miyagawa, Eberhard Rischbieter, Jörg Kupka, Matthias Brandt, Oliver Lorenz, Uwe Jordan und Yan Zhang.

Ferner gilt mein besonderer Dank Herrn Rolf Harrendorf.

Für den keineswegs unwesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit danke ich meinen Freunden und Verwandten.

Hypothesen sind Netze, nur der wird fangen, der auswirft ...

NOVALIS

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	IX
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Stoffübergang in gas/flüssig-Systemen	4
2.1.1 Physikalische Absorption von Gasen	4
2.1.2 Absorptionsverstärkung durch chemische Reaktion	7
2.2 Stoffübergang in gas/flüssig/fest-Systemen	9
2.2.1 Stoffübergang bei der Abreaktion an einem fein verteilten Feststoff	10
2.2.2 Publierte Ergebnisse zur Gasabsorption in Suspensionen	12
2.3 Adsorption	24
2.3.1 Adsorption an der Oberfläche einer wässrigen Lösung	25
2.3.2 Adsorption an der Phasengrenze fest/flüssig	27
2.3.3 Einfluss von Amphiphilen auf den Stoffübergang	28
2.3.3.1 Einfluss von Amphiphilen auf die Verdunstungskinetik	29
2.3.3.2 Einfluss von Amphiphilen auf die Gasabsorption	31
2.4 Quellen für Verunreinigungen	34
2.5 Aktivkohlen	36
3 Material und Methoden	38
3.1 Chemikalien und Geräte	38
3.2 Rührreaktor	40
3.3 Physikalische Gasabsorptionsmessungen	42
3.4 Chemische Absorption von CO ₂	44
3.5 Chemische Modifizierung von Feststoffoberflächen	46
4 Ergebnisse zur physikalischen Absorption von Gasen in Wasser	48
4.1 Einfluss von pulverförmiger Aktivkohle auf die physikalische Absorption	48
4.2 Einfluss von Graphit auf die physikalische Absorption	51
4.3 Einfluss von Aktivkohle bei Verwendung des Zylinder-Rührers	53
4.4 Reproduzierbarkeit von k_L bei Verwendung des Zylinder-Rührers	55
4.5 Reproduzierbarkeit von k_L bei Verwendung des Schrägblattrührers	57

4.6 Gasabsorptionsverhalten nach der Reinigung der Apparatur	59
4.7 Vergleich zwischen hydrophilen und hydrophoben Feststoffpulvern	63
4.7.1 Durch Staub kontaminierte Apparatur	63
4.7.2 Stärker kontaminierte Versuchsanlage	67
4.8 Einfluss der Temperatur auf die Absorptionserhöhung	71
4.9 Überprüfung einer etwaigen Akkumulationsneigung	75
4.10 Weitere Indizien für einen Reinigungseffekt	77
5 Ergebnisse zur chemischen Absorption von CO₂	83
5.1 Absorption von CO ₂ in Lösungen von Monoethanolamin	84
5.2 Absorption von CO ₂ in Lösungen von Natriumhydroxid	91
6 Diskussion der Absorptionserhöhung durch Feststoffe	96
7 Zusammenfassung	101
Literaturverzeichnis	103
Anhang	118

Symbolverzeichnis

a	spezifische Phasengrenzfläche; m^{-1}
a_s	äußere Oberfläche des Katalysators; m
A	Fläche, Stoffaustauschfläche; m^2
A	übergehende Komponente
B	Flüssigphasekomponente
c	Konzentration; kmol m^{-3}
$c_{A,S}$	Konzentration der übergehenden Komponente an der Feststoffoberfläche; kmol m^{-3}
c_L^*	Konzentration der übergehenden Komponente an der gas/flüssig- Phasengrenze; kmol m^{-3}
$c_{B,L}$	Konzentration der Flüssigphasekomponente; kmol m^{-3}
c_S	Konzentration des Feststoffpulvers; kg m^{-3}
c_S^*	Feststoffkonzentration, bei der j_{\max} beobachtet wird; kg m^{-3}
$c_{S,B}$	Konzentration des pulverförmigen Feststoffs im Kern der flüssigen Phase; kg m^{-3}
$c_{S,f}$	Konzentration des pulverförmigen Feststoffs im flüssigkeitsseitigen Grenzfilm; kg m^{-3}
d_P	Durchmesser der Feststoffpartikel; m
d_p	Porendurchmesser; m
D_L	molekularer Diffusionskoeffizient der übergehenden Komponente in der Flüssigkeit; $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{B,L}$	molekularer Diffusionskoeffizient der Flüssigphasekomponente; $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient der übergehenden Komponente im Porensystem des Feststoff; $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E	Absorptionsverstärkung bei gleichem Kontaminationsgrad der Phasengrenze und unter identischen hydrodynamischen Bedingungen
E_{mom}	Beschleunigungsfaktor bei einer momentan verlaufenden Fluid/Fluid- Reaktion
„ E “	Absorptionserhöhung durch Feststoffpulver
„ E_{\max} “	maximale relative Erhöhung der Gasabsorptionsgeschwindigkeit durch Feststoffpulver bei der Konzentration c_S^*

„ E_{phys} “	Absorptionserhöhung durch Feststoffpulver bei physikalischer Absorption der übergehenden Komponente
„ E_{ch} “	Absorptionserhöhung durch Feststoffpulver bei chemischer Absorption der übergehenden Komponente
H	Henry-Konstante; $\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Ha	Hatta-Zahl
j	Stoffmengenstromdichte; $\text{kmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
j_{\max}	maximale Stoffmengenstromdichte; $\text{kmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
j'	Stoffmengenstromdichte im kontaminierten System; $\text{kmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
k_G	gasseitiger Stoffübergangskoeffizient; m s^{-1}
k_L	flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient (hinreichend sauberes Wasser); m s^{-1}
k_L'	flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient (kontaminiertes Wasser); m s^{-1}
k_S	Stoffübergangskoeffizient flüssig/fest; m s^{-1}
$1/k_L$	flüssigkeitsseitiger Stoffübergangswiderstand (hinreichend sauberes Wasser); $\text{m}^{-1} \text{ s}$
$1/k_L'$	flüssigkeitsseitiger Stoffübergangswiderstand (kontaminiertes Wasser); $\text{m}^{-1} \text{ s}$
$1/k_C$	durch grenzflächenaktive Substanzen hervorgerufener Stoffübergangswiderstand; $\text{m}^{-1} \text{ s}$
k_{La}	volumenbezogener flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient; s^{-1}
k_1	Geschwindigkeitskonstante (pseudo-) 1. Ordnung; s^{-1}
k_2	Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung; $\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
K_{ad}	Adsorptionsgleichgewichtskonstante; m^3/kg
K_{adh}	„Adhäsionskonstante“ („particle-to-bubble adhesion constant“)
K_L	auf die Flüssigkeitsseite bezogener Stoffdurchgangskoeffizient; m s^{-1}
$1/K_0$	Stoffdurchgangswiderstand (hinreichend sauberes Wasser); $\text{m}^{-1} \text{ s}$
$1/K'_0$	Stoffdurchgangswiderstand (kontaminiertes Wasser); $\text{m}^{-1} \text{ s}$
N	Rührerdrehzahl; s^{-1}
N_0	Konstante
p	Druck; Pa
p_f	Gleichgewichtsdruck bei der physikalischen Absorptionsmessung; Pa
p_i	Druck zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$; Pa
p_G	Partialdruck der übergehenden Komponente in der Gasphase; Pa
p_G^*	Partialdruck der übergehenden Komponente an der Phasengrenze; Pa

r	Absorptionsrate; Pa s^{-1}
r	Korrelationskoeffizient
R	molare Gaskonstante; $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
R_A	Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der übergehenden Komponente; $\text{kmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
t	Zeit; s
T	absolute Temperatur; K
V	Volumen; m^3
V_L	Volumen des Absorptionsmittels; m^3

Griechische Buchstaben

α	Bedeckungsgrad der Phasengrenze durch Feststoffpartikel
δ	Grenzschichtdicke; m
δ_L	Dicke der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht in der feststofffreien Lösung; m
δ_{eff}	Dicke der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht in der Suspension; m
ε_S	relativer Feststoffgehalt
ν	kinematische Viskosität; $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
Π	Filmdruck; mN m^{-1}
Π_c	kritischer Filmdruck; mN m^{-1}
τ	Verweilzeit; s
θ	Thiele-Modul
σ_0	Oberflächenspannung von reinem Wasser; mN m^{-1}
σ_M	Oberflächenspannung von kontaminiertem Wasser; mN m^{-1}
ϑ	Temperatur; $^{\circ}\text{C}$

1 Einleitung und Aufgabenstellung

In einem heterogenen System findet zwischen den einzelnen Phasen stets ein Austausch von Stoffen statt. Solche Systeme können in unterschiedlichen Dimensionen auftreten. So kann z. B. die Erde als ein heterogenes System aufgefasst werden. Die Geschwindigkeit des Stoffaustausches von Wasser zwischen der Hydrosphäre und der Atmosphäre bestimmt hier das Klima im Allgemeinen und den Wärmehaushalt von Gewässern im Besonderen. Um heterogene Systeme im vergleichsweise kleinen Maßstab handelt es sich bei vielen Verfahren in der chemischen Technik wie z. B. Adsorption, Absorption, Extraktion, Trocknung und Destillation. Da der Stoffübergang häufig den limitierenden Teilschritt des Gesamtprozesses darstellt, interessiert hier insbesondere die Kinetik des Stoffaustausches.

In einer Vielzahl von Anwendungen wird ein langsamer Stoffaustausch angestrebt. Beispiele hierzu finden sich in erster Linie im Bereich der Lebensmitteltechnologie. Durch den Stoffübergang entstehen hier Nachteile in Form von Trocknungsverlusten bei wasserreichen Lebensmitteln oder Ausgleichsverluste bei mehrschichtigen Lebensmitteln (z. B. Pralinen). Der Transport von Sauerstoff, Wasser oder Mikroorganismen aus der Umgebung in das Produkt vermindert weiterhin die Haltbarkeit. Die Hemmung des Transportvorgangs ist durch die Verwendung einer Verpackung, Sperrschichten oder im Falle von Zitrusfrüchten und Wurstwaren durch spezielle Coatings aus Fetten und Wachsen möglich.

In einem einfachen heterogenen System bestehend aus einem Gas und einer Flüssigkeit (Wasser) treten als Stoffaustauschprozesse die Ab- und Desorption des gasförmigen Stoffes sowie die Verdampfung und Kondensation der höher siedenden Komponente auf. Aufgrund ihrer herausragenden Bedeutung sind diesen Stoffaustauschprozessen in der Vergangenheit zahlreiche Untersuchungen gewidmet worden. Diese haben gezeigt, dass, wie bei allen Grenzflächenerscheinungen, eine außerordentliche Empfindlichkeit der Phasenübergänge gegen Verunreinigungen vorliegt. Die in Frage kommenden Verunreinigungen zeichnen sich durch eine amphiphile Struktur aus und reichern sich bevorzugt an der Phasengrenze an. Dieser Adsorptionsvorgang ist verbunden mit einer Veränderung der Eigenschaften der Phasengrenzfläche und hat eine starke

Hemmung der Grenzflächenkonvektion zur Folge. Bei Untersuchungen zur Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers wurde über Jahrzehnte dieser „Kontaminationsfaktor“ ignoriert und folglich das Messergebnis fehlinterpretiert. Erst eine kritische Überprüfung ließ Verunreinigungen als eine wesentliche Fehlerquelle bei der experimentellen Ermittlung von Verdampfungskoeffizienten erkennen (Hickman 1952; Hickman und Torpey 1954).

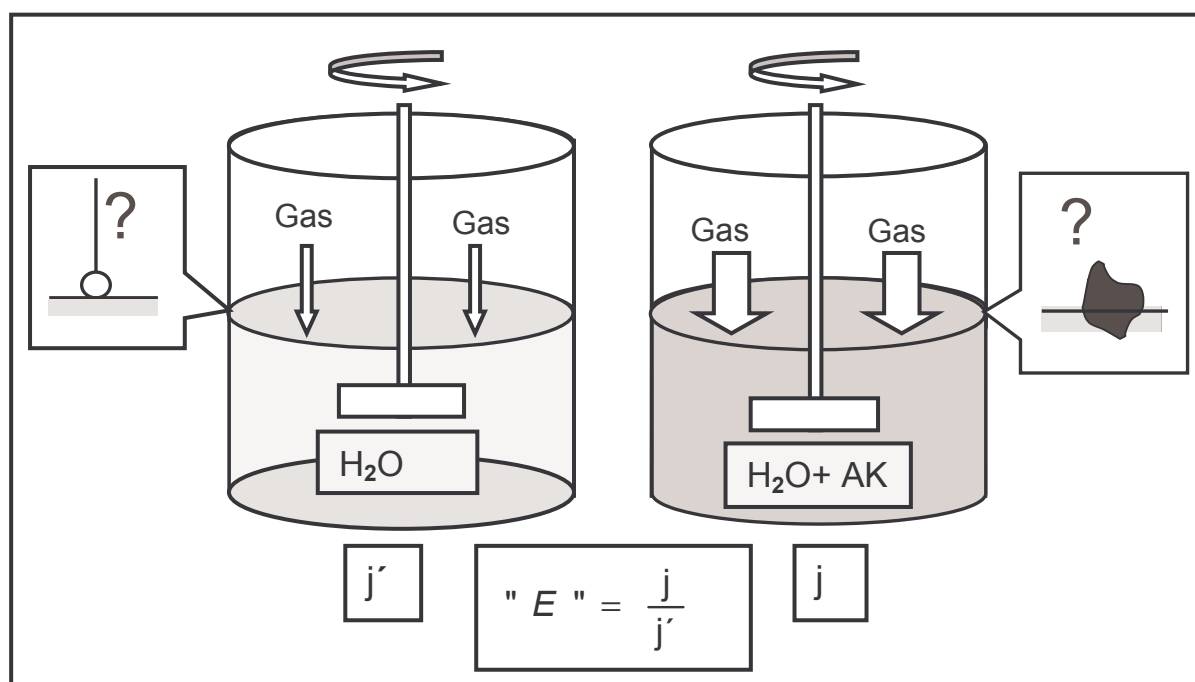


Abb. 1: In Gegenwart von hydrophoben Feststoffpulvern, insbesondere Aktivkohlen, kann experimentell häufig eine Erhöhung („E“) der Stoffübergangsrate j beobachtet werden.

Neben der Verdampfung können auch Gasabsorptionsmessungen äußerst empfindlich auf die Anwesenheit grenzflächenaktiver Verbindungen reagieren (Davies und Khan 1965). Dennoch sind in den vergangenen drei Jahrzehnten zahlreiche Publikationen zum Stoffübergangsverhalten wässriger Suspensionen erschienen, in denen Verunreinigungen offensichtlich die notwendige Aufmerksamkeit nicht gewidmet wurde. So fällt auf, dass in den betreffenden Publikationen sich kein Hinweis zu dem durch Amphiphile verursachten Grenzflächenphänomen finden lässt. Die Autoren berichten hierin von einem erheblichen Anstieg der Gasabsorptionsrate bei niedrigen Konzentrationen von pulverförmigen Feststoffen. Die Feststoffkonzentration c_s^* , bei der die maximale

Absorptionsbeschleunigung beobachtet wird, liegt im Allgemeinen unter 2 kg/m^3 . In den allermeisten Fällen handelt es sich bei diesen ungewöhnlichen Systemen um wässrige Aktivkohlesuspensionen (s. Abbildung 1). In wenigen Fällen wurden Erhöhungen auch in Gegenwart von pulverförmigen Schwefel beobachtet. Ein Anstieg der Absorptionsrate wird ebenfalls durch niedrige Konzentrationen von Edelmetall-Aktivkohleträgerkatalysatoren hervorgerufen, so dass die Aufklärung dieses Phänomens auch von technischem Interesse ist.

Die Absorptionserhöhung wird von den Autoren stets auf eine direkte Wechselwirkung zwischen dem Feststoff und der übergehenden gasförmigen Komponente zurückgeführt. Zahlreiche unbefriedigende Modelle wurden auf der Basis einer solchen Wechselwirkung zur mathematischen Beschreibung der Ergebnisse vorgeschlagen. Der ungewöhnliche Konzentrationsverlauf wird dabei häufig mit einer angeblichen Akkumulation von hydrophoben Feststoffpulvern an der Phasengrenze erklärt („heterogene Modelle“).

Da die bestehenden Modelle keineswegs experimentell ausreichend überprüft worden sind, ist es das Ziel dieser Arbeit durch geeignete Experimente zu einer weiteren Aufklärung des Absorptionsphänomens beizutragen. Insbesondere muss hier der Einfluss von amphiphilen Verunreinigungen geklärt werden, deren Ausschluss kein einfaches Unterfangen darstellt (Elstner 1978).

Bei den vorgeschlagenen Gasabsorptionsmodellen nimmt die Adsorptionskapazität des Feststoffs für das zu absorbierende Gas sowie dessen Oberflächenpolarität eine zentrale Rolle ein. Ein Vergleich mit einem unporösen hydrophoben Feststoffpulver, das eine wesentlich geringere Adsorptionskapazität aufweist, soll daher zur Bewertung des ungewöhnlichen Absorptionsphänomens herangezogen werden. Schließlich kann im Falle eines Kontaminationseffekts die gründliche Reinigung der Versuchsanlage zu einer endgültigen Klärung beitragen.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Konzepte und der Stand des Wissens vorgestellt. Nach einer Beschreibung der Absorption in gas/flüssig- und gas/flüssig/fest-Systemen wird ein Überblick über bereits publizierte Ergebnisse zum Stoffübergang in Suspensionen gegeben. Anschließend soll ein Einblick in Adsorptionsphänomene im Allgemeinen und deren Einfluss auf den Stoffübergang an Gas/Wasser-Grenzflächen im Besonderen gewährt werden. Abschließend wird kurz auf Eigenschaften von Aktivkohlen eingegangen.

2.1 Stoffübergang in gas/flüssig-Systemen

Stoffvereinigungs- und Stofftrennprozesse werden weitgehend von den Transportvorgängen bestimmt. Die Stofftransportgeschwindigkeit wird grundsätzlich durch die Vermischungsvorgänge Diffusion und Konvektion bestimmt. Weiterhin kann eine chemische Umwandlung der übergehenden Komponente zu einer wesentlichen Erhöhung des Stofftransports beitragen.

2.1.1 Physikalische Absorption von Gasen

Der Stoffaustausch in einem Zweiphasensystem wird als eine Serie von drei Teilschritten aufgefasst:

1. Transport der übergehenden Komponente aus dem Kern der gasförmigen Phase an die Phasengrenze.
2. Transport der Komponente durch die Phasengrenze.
3. Abtransport der Komponente von der Phasengrenze in den Kern der angrenzenden flüssigen Phase.

Im Allgemeinen wird angenommen, dass sich an der Phasengrenzfläche gemäß dem Henry'schen Gesetz für die übergehende Komponente augenblicklich das Gleichgewicht einstellt:

$$p_G^* = H \cdot c_L^* \quad (2.1)$$

Die Kinetik des Stoffübergangs kann mit dem Stoffübergangskoeffizienten k , der zur Verfügung stehenden spez. Austauschfläche $a = A/V_L$ und dem Konzentrationsunterschied zwischen der Phasengrenze und dem Kern der jeweiligen Phase beschrieben werden. Die auf das Flüssigkeitsvolumen bezogenen Stoffmengenstromdichten j für die Gas- und Flüssigkeitsseite können damit folgendermaßen zum Ausdruck gebracht werden:

$$j_G = \frac{k_G}{RT} a(p_G - p_G^*) \quad (2.2)$$

bzw.

$$j_L = k_L a(c_L^* - c_L) \quad (2.3)$$

Im stationären Zustand ist $j_G = j_L = j$. Unter der Annahme von Gl. (2.1) ergibt sich für die Stoffmengenstromdichte j :

$$j = \frac{1}{\frac{1}{k_G H} + \frac{1}{k_L RT}} (p_G - c_L) \quad (2.4)$$

Diese Beziehung lässt sich formal so deuten, als ob der gesamte Widerstand für den Stoffübergang auf der Flüssigkeitsseite läge. Der auf die Flüssigkeitsseite bezogene Stoffdurchgangskoeffizient K_L

$$K_L = \frac{1}{\frac{1}{k_G H} + \frac{1}{k_L RT}} \quad (2.5)$$

kann häufig (z. B. bei der physikalischen Absorption von Gasen in Wasser) mit dem flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten k_L gleichgesetzt werden, da der gasseitige Stoffübergangswiderstand wesentlich kleiner und damit vernachlässigbar ist. Häufig ist auch die zur Verfügung stehende Stoffaustauschfläche A nicht bekannt, so dass man sich mit der Angabe des Produktes $k_L a$ („volumenbezogener flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient“) begnügt.

Über den Ablauf des Stoffaustausches an der Phasengrenze wurden im vergangenen Jahrhundert unterschiedliche Modellvorstellungen entwickelt. Die wichtigsten Modelle sind die Zweifilmtheorie nach Lewis und Whitmann (1924) und die verschiedenen Penetrationstheorien. Das Stoffübergangsmodell nach Lewis und Whitman beruht auf der Annahme zweier laminarer Grenzschichten, in denen der

gesamte Stoffdurchgangswiderstand lokalisiert ist. Der Stoffaustausch durch diese Grenzschichten mit der Dicke δ_L bzw. δ_G erfolgt ausschließlich durch molekulare Diffusion. Der Kern der jeweiligen Phasen ist dagegen turbulent durchmischt. Das dem Filmmodell zugrundeliegende Konzept der Diffusionsgrenzschicht ist u. a. als „Nernst’sche Diffusionsschicht“ bereits zur anschaulichen Erklärung anderer Übergangsphänomene verwendet worden (Noyes und Whitman 1897; Nernst 1904). Für den Zusammenhang zwischen dem Stoffübergangskoeffizienten k_L und dem Diffusionskoeffizienten D_L der übergehenden Komponente ergibt sich nach dem Filmmodell unter Verwendung des 1. Fick’schen Gesetzes für den stationären Diffusionsvorgang:

$$k_L = \frac{D_L}{\delta_L} \quad (2.6)$$

Unterschiedliche Strömungszustände werden nach diesem Modell durch die Variation der Filmdicke berücksichtigt. Diese Modellvorstellung verlangt eine Proportionalität zwischen dem Stoffübergangskoeffizienten und dem Diffusionskoeffizienten.

Die Existenz zweier laminarer Grenzschichten ist jedoch sehr unwahrscheinlich, so dass dieses Modell lediglich eine stark vereinfachte Beschreibung der realen Strömungsverhältnisse darstellt. Higbie (1935) ging bei seiner Penetrationstheorie von einer ständigen Erneuerung der Phasengrenze aus, weshalb dieser Ansatz auch als „Oberflächenenerneuerungstheorie“ bezeichnet wird. Bei dieser Modellvorstellung werden die angrenzenden Phasen in einzelne Fluidelemente zerlegt. Diese können eine bestimmte Zeit τ an der Phasengrenze verweilen, die für alle Elemente als gleich angesehen wird. Während dieser Zeit kann ein Austausch der Komponente mit den Fluidelementen der jeweils anderen Phase erfolgen. Nach dem Higbie’schen Modell ergibt sich unter Zugrundlegung des 2. Fick’schen Gesetzes für den instationären Diffusionsvorgang folgender Zusammenhang zwischen dem Stoffübergangskoeffizienten k_L , dem Diffusionskoeffizienten D_L und der Verweilzeit τ

$$k_L = \left(\frac{4D_L}{\pi \cdot \tau} \right)^{0.5} \quad (2.7)$$

Da turbulente Bewegungen grundsätzlich stochastischer Natur sind, ergibt sich die Notwendigkeit einer weiteren Modifizierung des Modells durch die Annahme einer

Verweilzeitverteilung (Danckwerts 1951). Beide Penetrationsmodelle liefern eine Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Wurzel aus dem Diffusionskoeffizienten. Bei einer Reihe weiterer Hybridmodelle den sog. Film-Penetrationsmodellen wird eine instationäre Diffusion in einem sich erneuerndem Grenzfilm angenommen. Der Exponent des Diffusionskoeffizienten nimmt bei diesen Modellen Werte zwischen 0,5 und 1 an. Experimentelle Ergebnisse liefern je nach Strömungszustand des Fluids eine Abhängigkeit von $k_L \sim D_L^{0,5}$ bis $k_L \sim D_L^{2/3}$ und bestätigen mehr die Oberflächenerneuerungstheorien.

Trotz der Unterschiede oder gar sich widersprechenden Annahmen in den Modellvorstellungen erhält man bei der Anwendung der Zweifilm- und der Oberflächenerneuerungstheorien zur Ermittlung von Stoffaustauschgeschwindigkeiten bei der Absorption mit schneller Reaktion übereinstimmende Ergebnisse, da der Stoffübergangskoeffizient k_L dann keinen Einfluss mehr auf die Absorptionsrate hat. Das Zweifilmmodell kann das Zusammenwirken von chemischer Reaktion und Stoffübergang besser veranschaulichen.

2.1.2 Absorptionsverstärkung durch chemische Reaktion

Der Phasenübergang kann infolge einer chemischen Umwandlung der übergehenden Komponente beschleunigt werden. Für den Fall einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung bezüglich des Gasphasereaktanden A und eines Flüssigphasereaktanden B gemäß



und der weiteren Annahme eines großen Überschusses an B kann die Reaktion formal als pseudo-erster Ordnung bezüglich der übergehenden Komponente betrachtet werden:

$$r = k_1 c_L \quad (2.8)$$

Die Stoffmengenstromdichte kann unter der Bedingung, dass die Reaktion nur noch in der Grenzschicht abläuft, durch

$$j = E k_L c_L^* \quad (2.9)$$

ausgedrückt werden.

Die Erhöhung des gas/flüssig-Stoffübergangs gegenüber der rein physikalischen Absorption kann damit über einen Verstärkungsfaktor E („Enhancement factor“) zum Ausdruck gebracht werden, der folgendermaßen definiert ist:

$$E = \frac{j \text{ (mit Reaktion)}}{j \text{ (ohne Reaktion)}} \quad (2.10)$$

Für die Betrachtung der Wechselwirkung zwischen flüssigkeitsseitigem Stoffübergang und Reaktion ist die Einführung einer dimensionslosen Kennzahl, der Hatta-Zahl Ha , nützlich:

$$Ha = \sqrt{\frac{2}{m+1} \frac{D_L k_m c_L^{*(m-1)}}{k_L}} \quad (2.11)$$

Hierin ist m die Reaktionsordnung bezüglich des Gasphasereaktanden. $k_m = k_{(m+n)} c_{B,L}^n$ ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion pseudo m -ter Ordnung. Die Hatta-Zahl drückt das Verhältnis der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit zur Diffusionsgeschwindigkeit aus. Je nach Größe der Hatta-Zahl können Fluid/Fluid-Systeme vier unterschiedlichen Bereichen zugeordnet werden:

- Bereich der langsamen Reaktionen mit $Ha < 0,3$, in dem es zu keiner signifikanten Absorptionsbeschleunigung kommt ($E = 1$).
- Bereich der mittelschnellen Reaktionen mit $0,3 < Ha < 3$, in dem E langsam ansteigt ($1 < E \leq 3$).
- Bereich der schnellen Reaktionen mit $Ha > 3$. Für diesen Fall wird $E = Ha$. Die Reaktion läuft nur noch in der Grenzschicht ab.
- Bereich der sehr schnellen Reaktionen (momentane Reaktion, $E < Ha$). Die Reaktanden können nicht mehr nebeneinander existieren, so dass die Reaktion in einer Fläche innerhalb der Grenzschicht oder an der Phasengrenze stattfindet. Der erzielbare Verstärkungsfaktor wird aufgrund der meist nur geringfügig differierenden Diffusionskoeffizienten der Edukte bei einer momentanen Reaktion in erster Linie durch ihr Konzentrationsverhältnis bestimmt:

$$E_{\text{mom}} = 1 + \frac{D_{B,L} v_A c_{B,L}^*}{D_L v_B c_L} \quad (2.12)$$

Bei schnellen Reaktionen ist die Absorptionsrate unabhängig von dem hydrodynamischen Zustand der Flüssigphase, d. h. vom k_L -Wert. Da in diesem Fall die Absorptionsrate nur noch von der zur Verfügung stehenden Austauschfläche abhängt, können solche Reaktionen zur direkten Bestimmung der gas/flüssig-Grenzfläche in Mehrphasenreaktoren herangezogen werden (Westerterp et al. 1963). Bei hohen Beschleunigungsfaktoren E kann auch der gasseitige Stoffübergangswiderstand limitierend auf die beobachtete Absorptionsrate wirken.

Abweichungen von den theoretisch berechneten Verstärkungsfaktoren können entstehen, wenn während der Absorption Grenzflächenspannungsgradienten entstehen. Solche Abweichungen von der Theorie wurden bei der Absorption von Kohlendioxid in Monoethanolaminlösungen beobachtet (Sada et al. 1977a, 1977b und 1982; Brian et al. 1967). Die Grenzflächenkonvektion ließ sich u. a. bei der gleichzeitigen Verfolgung der Desorption eines inerten Tracers nachweisen. Zur Unterdrückung der Grenzflächenturbulenz wurde von einigen Autoren die Zugabe von Tensiden vorgeschlagen (Sada et al. 1977b; Lynn et al. 1954).

2.2 Stoffübergang in gas/flüssig/fest-Systemen

In der chemischen Industrie sind Prozesse unter Beteiligung von drei Phasen weit verbreitet. Die feste Phase kann hier einen inerten Feststoff, ein Edukt oder das Produkt (z. B. Suspensionspolymerisation) darstellen. Sehr häufig ist der Feststoff katalytisch aktiv. Bei heterogen katalysierten Reaktionen werden ein oder zwei Gasphasereaktanden mit einem Flüssigphasereaktanden auf der Katalysatoroberfläche miteinander in Kontakt gebracht. Die Kontaktapparate für dreiphasige Systeme können in Rieselfilm-, Fließbett- und Suspensionsreaktoren unterteilt werden. Bei den letzteren handelt es sich um Blasensäulen oder Rührkessel (Doraiswamy und Sharma 1984; Deckwer 1985; Schumpe und Nigam 1996). Industriell bedeutende Reaktionen in Suspension sind die Fischer-Tropsch-Synthese, die Kohlehydrierung und die Benzolhydrierung (Weissermel und Arpe 1994). Dreiphasige Prozesse werden insbesondere dann interessant, wenn die

Verdampfungskosten hoch sind (z. B. hydrierende Entschwefelung von Erdöl) oder exotherme Umsetzungen eine temperaturempfindliche Selektivität aufweisen.

2.2.1 Stoffübergang bei der Abreaktion an einem fein verteilten Feststoff

Bei einer heterogen katalysierten Reaktion in der Suspensionsphase können neben der Reaktion an der Feststoffoberfläche zwei weitere Transportwiderstände die Absorptionsgeschwindigkeit limitieren (Smith 1970). Hierzu zählt ein weiterer flüssigkeitsseitiger Widerstand, der beim Stoffübergang von der flüssigen Phase an die äußere Oberfläche a_s der Katalysatorpartikel auftritt. Daneben kann bei einem porösen Feststoff die Diffusion in den Poren den Transport der übergehenden Komponente beeinträchtigen. Der eigentliche Adsorptionsschritt unmittelbar an der Feststoffoberfläche kann dagegen, ähnlich wie die Gleichgewichtseinstellung an der gas/flüssig-Phasengrenze, in der Regel als sehr schnell angesehen werden.

Wird die Stoffaustauschgeschwindigkeit durch den Stoffübergang flüssig/fest limitiert, lässt sich die beobachtete und auf das Flüssigkeitsvolumen bezogene Absorptionsgeschwindigkeit R_A bezüglich der Komponente A über

$$R_A = k_s a_s (c_L - c_{A,S}) \quad (2.13)$$

beschreiben.

Sofern die Reaktion an der Oberfläche der Katalysatorpartikel geschwindigkeitsbestimmend ist, gilt für den einfachen Fall einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 für die beobachtete Absorptionsgeschwindigkeit:

$$R_A = k_1 a_s c_{A,S} \quad (2.14)$$

Der Gesamtwiderstand des Stofftransports $1/K_0$ setzt sich bei einer heterogen katalysierten Reaktion an einem suspendierten unporösen Katalysator unter Vernachlässigung des gaseitigen Stofftransportwiderstands folgendermaßen zusammen:

$$\frac{1}{K_0} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k_s a_s} + \frac{1}{k_1 a_s} \quad (2.15)$$

Für die beobachtete Absorptionsgeschwindigkeit R_A gilt dann:

$$R_A = K_0 c_L^* \quad (2.16)$$

Bei einem porösen Feststoff muss der Term $1/k_1 a_S$ in Gl. (2.15) durch den Ausdruck

$$\frac{d_p \theta}{6 a_p \tanh \theta} \quad (2.17)$$

substituiert werden. Der hierin enthaltene dimensionslose Thiele-Modul θ ist für ein kugelförmiges Katalysatorkorn mit dem Durchmesser d_p folgendermaßen definiert:

$$\theta = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_1 a_p}{D_{\text{eff}}}} \quad (2.18)$$

Das Konzept der Serienschaltung von Teilwiderständen geht auf Sherwood und Farkas (1966) zurück und wurde von anderen Autoren (u. a. Satterfield 1970) weiterentwickelt. Für eine Reihe von Mehrphasensystemen konnte dieser Ansatz bestätigt werden.

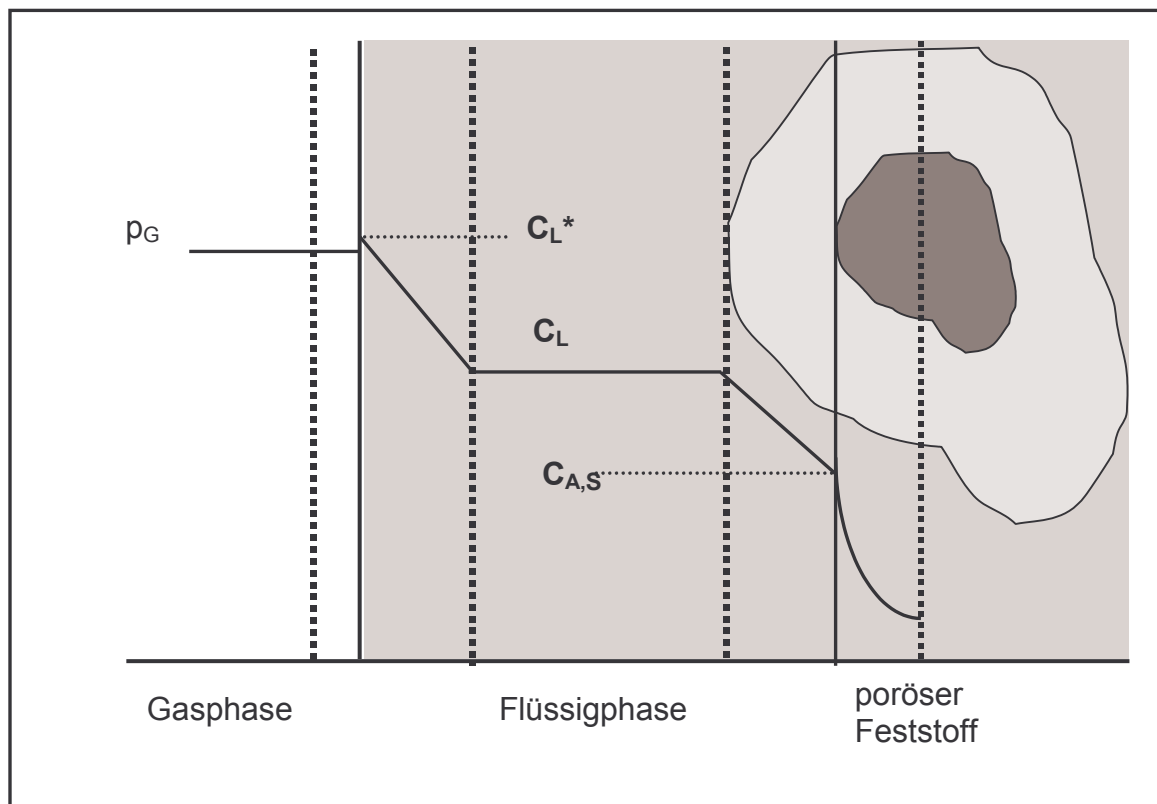


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Stoffübergangs in der Suspension nach dem Filmmodell.

Eine Beschleunigung des gas/flüssig-Stoffübergangs durch eine am suspendierten Feststoff ablaufende Reaktion sollte selten anzutreffen sein, da die Teilschritte Stofftransport und Reaktion hier örtlich getrennt ablaufen.

2.2.2 Publierte Ergebnisse zur Gasabsorption in Suspensionen

Bei der rein physikalischen Absorption eines Gases können suspendierte Partikel prinzipiell den flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten k_L oder die zur Verfügung stehende spez. Austauschfläche a beeinflussen. In der Literatur werden Feststoffe - je nach Größe ihrer Adsorptionskapazität oder ihrer Oberflächenpolarität - häufig als „aktiv“ oder „inert“ bezeichnet. Als „inert“ werden Feststoffe bezeichnet, die hydrophil sind und sich durch eine geringe Aufnahmekapazität für die übergehende Komponente auszeichnen. Als „aktiv“ werden hingegen hydrophobe Feststoffe, insbesondere Aktivkohlen, bezeichnet. Im Allgemeinen sollte durch niedrige Feststoffkonzentrationen ($\approx 1 \text{ kg/m}^3$) der gas/flüssig-Stoffübergang nicht beeinflusst werden. Für viele „inerte“ Feststoffpulver konnte das durch Messungen bestätigt werden. Bei sehr hohen Feststoffkonzentrationen von ca. 10 bis 15 Gew.-% setzt generell eine merkliche Abnahme des Stoffübergangskoeffizienten ein. Diese kann mit der zunehmenden scheinbaren Viskosität der Suspension korreliert werden (Joosten et al. 1977; Öztürk und Schumpe 1987; Schumpe et al. 1987a). In diesen Fällen kann die Suspension somit als pseudohomogene Phase aufgefasst werden. Bei hydrophoberen Partikeln, wie z. B. Polypropylenpulver, findet im Vergleich zu hydrophilen Feststoffen infolge der Anreicherung an der gas/flüssig-Grenzfläche und der damit verbundenen Blockade der Phasengrenze ein starker Abfall des $k_L a$ -Wertes statt (Schumpe et al. 1987b; Godbole et al. 1990).

Ungewöhnliche Absorptionserhöhungen in Gegenwart niedriger Konzentrationen von „aktiven“ Feststoffpulvern wurden in gas/flüssig-Dispersionen sowie in Rührzellen gefunden. Bei gas/flüssig-Dispersionen konnten Erhöhungen nur in elektrolythaltigen wässrigen Lösungen beobachtet werden. Es ist bekannt, dass in elektrolythaltigen Lösungen Gase wesentlich feiner dispergiert werden können, da Elektrolyte eine Hemmung der Blasenkoaleszenz bewirken (Marucci und Nicodemo 1967; Marucci 1969; Craig et al. 1993). Die stabile Blasengröße kann beim Rührvorgang durch die Anwesenheit von Elektrolyten sich um eine Zehnerpotenz auf 0,3 bis 0,5 mm verringern (Zlokarnik 1980). Infolge der damit verbundenen Vergrößerung der

Stoffaustauschfläche kann die Stoffaustauschrate beträchtlich erhöht werden. Durch Zugabe von Aktivkohlepulver ($c_S^* \approx 1 \text{ kg/m}^3$) konnte hier selbst bei sehr hohen Turbulenzgraden in der Flüssigkeit eine weitere Erhöhung des $k_L a$ -Wertes bis zu einem Faktor 3 festgestellt werden (Lindner et al. 1988). Von Linder et al. wurde diese zusätzliche Erhöhung als eine weitere Koaleszenzminderung durch den Feststoff interpretiert.

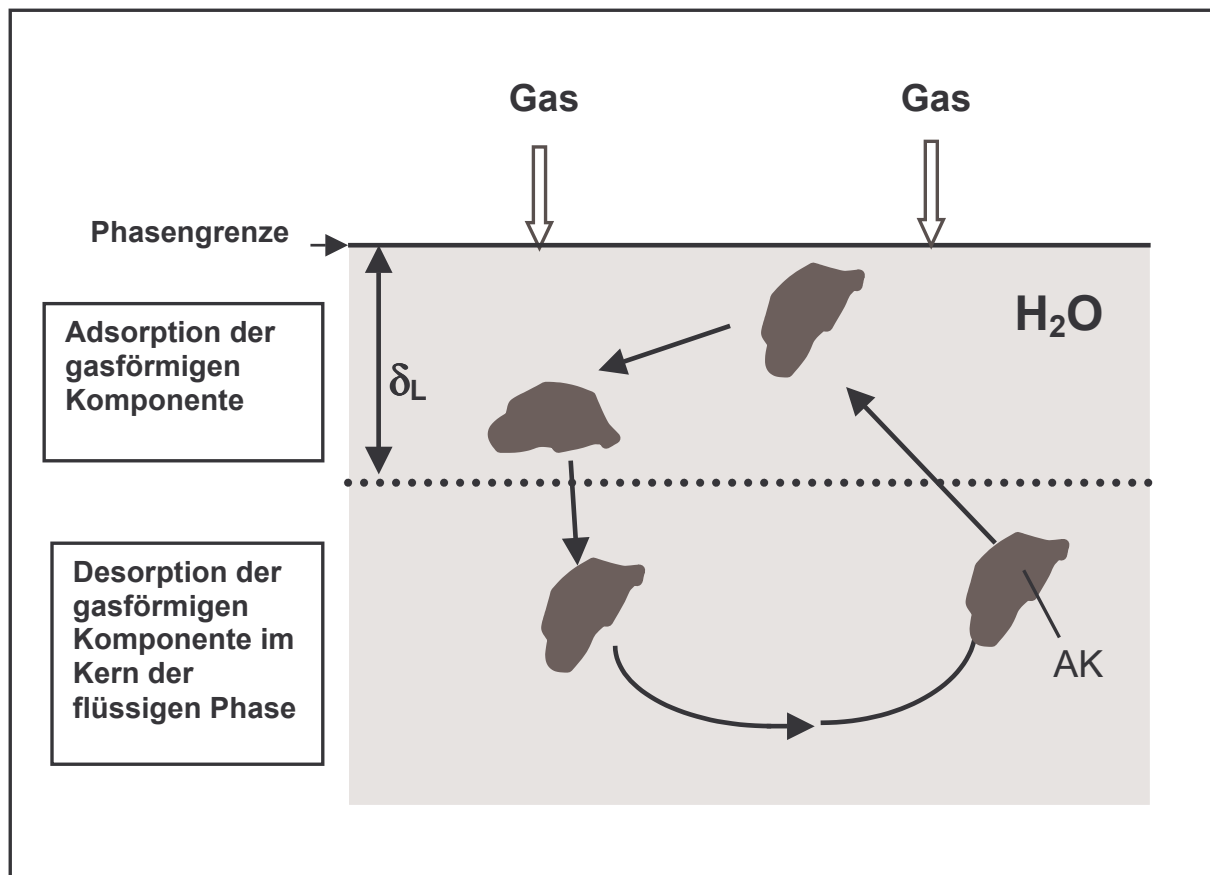


Abb. 2.2: Der als „Grazing-“ oder „Shuttle-Mechanismus“ in die Literatur eingegangene Gasabsorptionsmechanismus (AK = Aktivkohle).

Eine ungewöhnliche Beschleunigung der Gasabsorption wurde wesentlich häufiger und unabhängig von der Elektrolytkonzentration an einer ebenen Phasengrenze beobachtet (s. u., Tabelle 2.1). Diese Befunde erklärten einige Autoren damit, dass durch fein verteilte Feststoffe eine Absorptionsbeschleunigung durch einen parallel stattfindenden Ad- und Desorptionsprozess möglich sei (s. Abbildung 2.2). Die Erhöhung der Gasabsorptionsgeschwindigkeit in wässrigen Systemen wurde sowohl bei der physikalischen als auch bei der chemischen Absorption festgestellt. Bei der chemischen Absorption von Gasen ist eine katalytische Aktivität des Feststoffpulvers

keine notwendige Voraussetzung für das Eintreten der Absorptionserhöhung (Quicker 1983). Der ungewöhnliche Verlauf der Absorptionserhöhung in Abhängigkeit von der Konzentration der „aktiven“ Feststoffpulver ist in Abbildung 2.3 skizziert.

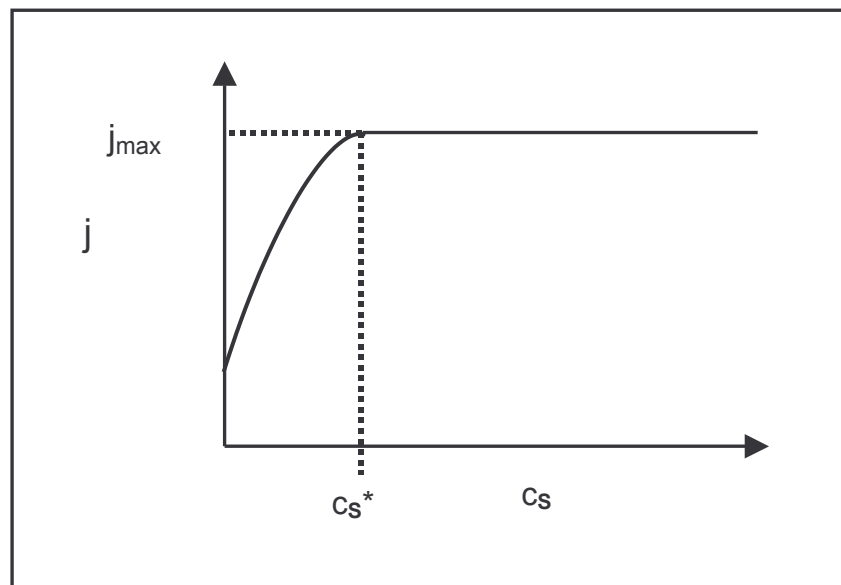


Abb. 2.3: Typischer Verlauf der Stoffübergangsrate in Suspensionen hydrophober Feststoffpulver in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration c_s .

Die Stoffübergangserhöhungen durch pulverförmige Feststoffe wurden häufig mit Absorptionserhöhungen in Emulsionen verglichen (Mehra und Sharma 1984; Bruining et al. 1986). Zur Dispergierung der organischen Flüssigkeit (meist Alkane, Tropfendurchmesser 1 – 12 μm), die eine wesentlich größere Aufnahmekapazität für die zu absorbierende Komponente besitzt als Wasser, wurden Emulgatoren verwendet. Bei diesen Untersuchungen, die ebenfalls an einer planaren Phasengrenze durchgeführt wurden, konnte jedoch ein stetiger Anstieg der Gasabsorptionsgeschwindigkeit noch bei hohen Volumenanteilen (20 Vol.-%) der organischen Phase beobachtet werden.

Das Stoffübergangsphänomen in Gegenwart von „aktiven“ Feststoffpulvern zeigt im Allgemeinen folgende charakteristische Merkmale:

- Die maximale Absorptionserhöhung wird bereits durch eine sehr niedrige Feststoffkonzentration c_S^* hervorgerufen, wobei c_S^* häufig Werte zwischen 0,01 (!) und 2 kg/m³ annimmt (s. Tab. 2.1).
- Die Effizienz der eingesetzten Partikel verhält sich umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser. Aber auch Partikel mit einem Durchmesser von $d_p \approx 100 \mu\text{m}$ sind wirksam (Kars et al. 1979). Damit sind also Partikel „aktiv“, die nicht kleiner sind als die Dicke δ_L der fiktiven flüssigkeitsseitigen Grenzschicht (vgl. hierzu Abbildung 2.5 und 2.6).
- Die Adsorptionskapazität des Feststoffpulvers ist unter der Annahme einer homogenen Verteilung des Feststoffes in der wässrigen Phase nicht ausreichend, um die Absorptionserhöhung plausibel über einen zusätzlichen Stofftransport durch die Partikel nach einem „Shuttle-Mechanismus“ (s. Abbildung 2.2) zu erklären.

Zur letzteren Erkenntnis gelangten u. a. Holstvoogd et al. (1988) mittels eines Modells, dass auf der Penetrationstheorie nach Higbie basiert. Folgende vereinfachende Annahmen sind darin enthalten:

- Die Adsorption von gelöstem Gas durch das Adsorbens wird mit einer linearen Adsorptionsisotherme beschrieben.
- Der Stoffübergang Flüssigkeit/Feststoff und die Adsorption werden als Prozesse in Serie aufgefasst.

Unter der weiteren Annahme einer unendlich schnellen Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts kann für die Abhängigkeit einer möglichen Absorptionsbeschleunigung E_{phys} von der Partikelkonzentration nach einem „Shuttle-Mechanismus“ folgender Zusammenhang formuliert werden:

$$E_{\text{phys}} = \sqrt{1 + c_S K_{\text{ad}}} \quad (2.19)$$

Der Verlauf der Absorptionsbeschleunigung E_{phys} in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Adsorptionsgleichgewichtskonstante K_{ad} von $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ wurde aus experimentell ermittelten Werten von Recasens et al. (1984) extrapoliert. Aus der Abbildung 2.4 ist ersichtlich, dass eine mögliche Absorptionserhöhung E_{phys} bei homogener Verteilung der

Aktivkohlepartikel erst bei einer sehr hohen Feststoffkonzentration ($c_S > 200 \text{ kg/m}^3$) auftreten sollte.

Abb. 2.4: Verlauf der Absorptionserhöhung E_{phys} in Abhängigkeit von der AK-Konzentration nach dem pseudohomogenen Modell für die physikalische Absorption von Sauerstoff in Wasser nach Holstvoogd et al. (1988).

Die ungewöhnlichen Absorptionserhöhungen durch Feststoffpulver wurden in verschiedensten gas/flüssig-Systemen festgestellt. In der Tabelle 2.1 sind die beobachteten Absorptionserhöhungen „ E “ bei der physikalischen und chemischen Absorption mit den jeweiligen Feststoffkonzentrationen c_S^* zusammengefasst. Von einigen Autoren wurde die auffallende Ähnlichkeit der Suspensionen hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionserhöhung bemerkt, da es sich schließlich um sehr unterschiedliche Systeme handelt. So unterscheiden sich bei chemischer Absorption der gasförmigen Komponente die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten um mehrere Größenordnungen. Die beobachteten Absorptionserhöhungen widersprechen damit der klassischen Betrachtungsweise von Absorption mit Reaktion in Fluid/Fluid-Systemen.

Tab. 2.1: gas/flüssig/fest-Systeme, in denen eine merkliche Beeinflussung der Gasabsorptionskinetik durch niedrige Feststoffkonzentrationen beobachtet wurde.

gas/flüssig/fest-System	„E“	c_s^* [kg m ⁻³]
O ₂ /Wasser/AK <i>Alper et al. (1980)</i>	2 - 4	1,0
CO ₂ /Wasser/AK <i>Alper et al. (1980)</i>	≈ 3	2,0 - 3,0
CO ₂ /Na ₂ CO ₃ -Lsg. + NaHCO ₃ /AK <i>Alper et al. (1980)</i>	≈ 3	2,0 - 3,0
<i>Quicker et al. (1984)</i>	≈ 2	0,1 ≤
Propan/Wasser/AK <i>Kars et al. (1979)</i>	≈ 1,6	1
O ₂ /Na ₂ SO ₃ -Lsg./AK <i>Alper und Deckwer (1983);</i> <i>Alper und Öztürk (1986)</i>	3	1,5 - 2
O ₂ /Na ₂ S-Lsg./AK <i>Pal et al. (1982)</i> <i>Alper (1987)</i>	3 - 14 3	6 - 16 2
CO ₂ /Wasser und Alkanolamin-Lsg./AK <i>Saha et al. (1992)</i>	2 - 9	6
H ₂ /NH ₂ OH, KH ₂ PO ₄ -Lsg./Pd-AK <i>Wimmers (1987)</i>	2	1,0
H ₂ /NH ₂ OH, KH ₂ PO ₄ -Lsg./Pd-AK, Rh-AK <i>Vinke (1992)</i>	2 - 3	0,2
H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ /Wasser/AK <i>Tinge und Dinkenburg (1992);</i> <i>Tinge und Drinkenburg (1995)</i>	3 2,0 - 3,6	0,01 - 0,02 0,3 - 1

Fortsetzung der Tab. 2.1

gas/flüssig/fest-System	„E“	c _S * [kg m ⁻³]
H ₂ S/I ⁻ , I ₂ -Lsg./Schwefelpulver <i>Mehra und Sharma (1988)</i>	2 - 8	k. A.
H ₂ S, C ₂ H ₂ /FeCl ₃ , HEDTA-Lsg./Schwefel- und AK-Pulver <i>Demmink et al. (1998);</i> <i>Demmink et al. (2002);</i> <i>Wubs und Benackers (1994)</i>	2 - 4 -	k. A. -
O ₂ /Glucose-Lsg./Pd-AK <i>Lee und Tsao (1972)</i>	2,5	0,4

(k. A. = keine Angaben; AK = Aktivkohle, pulverförmig)

Zur Deutung der Stoffübergangserhöhungen wurden zahlreiche unbefriedigende Modellvorstellungen entwickelt. Die rein qualitative Erklärung, die als „Shuttle“- oder „Grazing-Mechanismus“ in die Literatur Eingang gefunden hat, versucht die limitierte Absorptionsbeschleunigung über das Verhältnis der fiktiven Filmdicke δ_L und den Partikeldurchmesser d_P zu erklären (Alper und Deckwer 1980; Kars et al. 1979). Eine Beschleunigung könne nur auftreten, wenn die Filmdicke δ_L größer sei als der Partikeldurchmesser d_P . Sobald die effektive Filmdicke δ_{eff} dem Partikeldurchmesser d_P entspricht, soll auch bei weiterer Erhöhung der Feststoffkonzentration keine Zunahme der Absorptionsgeschwindigkeit möglich sein (Deckwer und Alper 1980):

$$\delta_{\text{eff}} = \frac{\delta_L}{\text{„} E_{\text{max}} \text{“}} \approx d_P \quad (2.20)$$

Dieses Modell kann weder der ungewöhnlichen Konzentrationsabhängigkeit noch dem experimentellen Befund Rechnung tragen, dass auch Partikel, die größer als die fiktive Grenzfildicke sind, eine Erhöhung bewirken (Kars et al. 1979). Einige Autoren interpretierten selbst den durch äußerst niedrige Konzentrationen von 0,01-0,02 kg/m³ Aktivkohlepulver erzielten Anstieg der Gasabsorptionsrate um den Faktor

3 mit der Adsorptionskapazität der Aktivkohle für die übergehende Komponente (Tinge und Drinkenburg 1992).

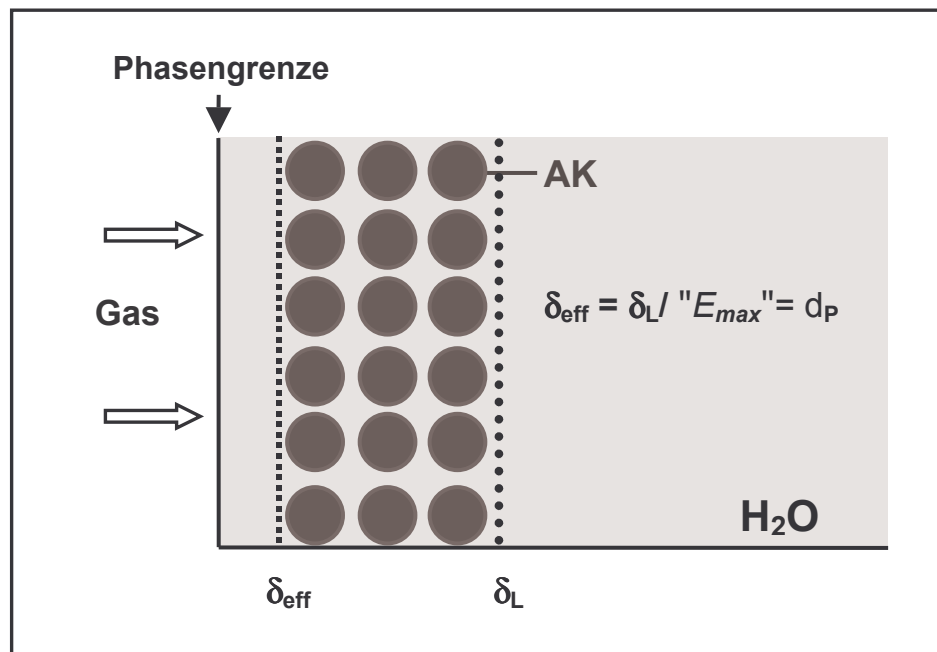


Abb. 2.5: Die Darstellung der maximalen Absorptionserhöhung „ E_{max} “ durch Aktivkohlepulver anhand des Modells von Alper und Öztürk (1986) sowie Sada und Kumazawa (1982).

Das Modell von Alper und Öztürk (1986) sowie von Sada und Kumazawa (1982) versucht die limitierte Absorptionsverstärkung durch die unrealistisch anmutende Annahme einer partikelfreien Zone an der Phasengrenze mit der Dicke $\delta_{\text{eff}} = d_p$ zu erklären (Abbildung 2.5).

Den ungewöhnlichen Verlauf der Absorptionserhöhung „ E “ und die sehr klein ausfallenden Feststoffkonzentrationen c_s^* erklärten zahlreiche Autoren mit einer Akkumulation der Partikel im flüssigkeitsseitigen Grenzfilm (Holstvoogd et al. 1988; Wimmers und Fortuin 1988; Vinke et al. 1993; Karve und Juvekar 1990; Saraph und Mehra 1994; Wubs und Benackers 1994; Demmink et al. 2002). In der Folge wurden zur formelmäßigen Erfassung der Absorptionserhöhungen zahlreiche Modelle entwickelt, die auf einer ungleichförmigen Verteilung der Aktivkohlepartikel *innerhalb der wässrigen Phase* basieren („heterogene Modelle“). Die Akkumulationsneigung der Partikel wurde auf die Hydrophobie der Feststoffe zurückgeführt, wobei einige Autoren das Phänomen der Flotation (Yarar 1991) als eine Bestätigung für die heterogene Partikelverteilung ansahen. Holstvoogd (1988) bezeichnete den Vorgang

der Anreicherung von Aktivkohlepartikeln im flüssigkeitsseitigen Grenzfilm als einen „einfachen physikalischen Effekt“ und verwies in diesem Zusammenhang als Begründung auf die Beobachtung einiger anderer Autoren, wonach in Suspensionen von Aktivkohle häufig Partikel *auf der Wasseroberfläche schwimmen* (Lee und Tsao 1972).

Im Modell von Vinke (1992), dass auf der Zweifilmtheorie beruht, wurde die Anreicherung der suspendierten Partikel mit einer Langmuir'schen Adsorptionsisotherme beschrieben:

$$\frac{\alpha}{\alpha_{\max}} = \frac{K_{\text{adh}} \cdot c_S}{1 + K_{\text{adh}} \cdot c_S} \quad (2.21)$$

Die Konstante K_{adh} soll hier eine Adhäsionskonstante („particle-to-bubble adhesion constant“) darstellen und wird durch Anpassung des Modells an die experimentell ermittelten Ergebnisse bestimmt. Mit α wird der Flächenanteil der durch Partikel belegten Phasengrenze bezeichnet. Dieser Parameter wurde experimentell mit der BPU-Methode („bubble-pick-up-method“) ermittelt (Wimmers et al. 1984; Vinke et al. 1991). Hierzu wurde die Bedeckung einer in der Flüssigkeit erzeugten Gasblase nach dem Eintauchen in sedimentierte Feststoffpartikel bestimmt. Die fehlende Wirksamkeit von Katalysatoren mit hydrophilen Trägermaterialien wie z. B. Pd/Al₂O₃, die z. T. sogar eine größere Adsorptionskapazität für die übergehende gasförmige Komponente aufweisen können als die entsprechenden Aktivkohle-trägerkatalysatoren, wird in diesem Modell auf ihre fehlende Neigung sich an die Wasser/Gas-Grenzfläche zu haften zurückgeführt ($\alpha = 0$).

Aus den Absorptionsexperimenten in Gegenwart von Aktivkohleträgerkatalysatoren wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass eine Hydrophobierung von hydrophilen Katalysatoren ebenfalls zu der ungewöhnlichen Absorptionserhöhung führen sollte (Beenackers und van Swaaij 1993). Vinke (1992) berichtete, dass durch eine Behandlung eines Rh(10%)/Al₂O₃ Katalysators mit Laurinsäure eine erhebliche Verstärkung der Gasabsorptionsrate auch bei Untersuchungen an einer ebenen Phasengrenze eintrat. Diese Methode zur Modifizierung der Benetzungseigenschaften von Trägerkatalysatoren wurde auch zum Patent angemeldet (Vinke et al. 1991b). Nach dem „enhanced gas absorption model“ (Abbildung 2.6) beträgt die effektive Filmdicke δ_{eff} in einer durch Partikel bedeckten

Phasengrenze $d_p/4$, so dass nach diesem Modell in wässrigen Systemen selbst für Filmdicken von $\delta_L = 10 \mu\text{m}$ nach

$$E_{\max} = \frac{4\delta_L}{d_p} \quad (2.22)$$

bei einem Partikeldurchmesser von $5 \mu\text{m}$ theoretisch Absorptionserhöhungen um den Faktor 8 vorhergesagt werden.

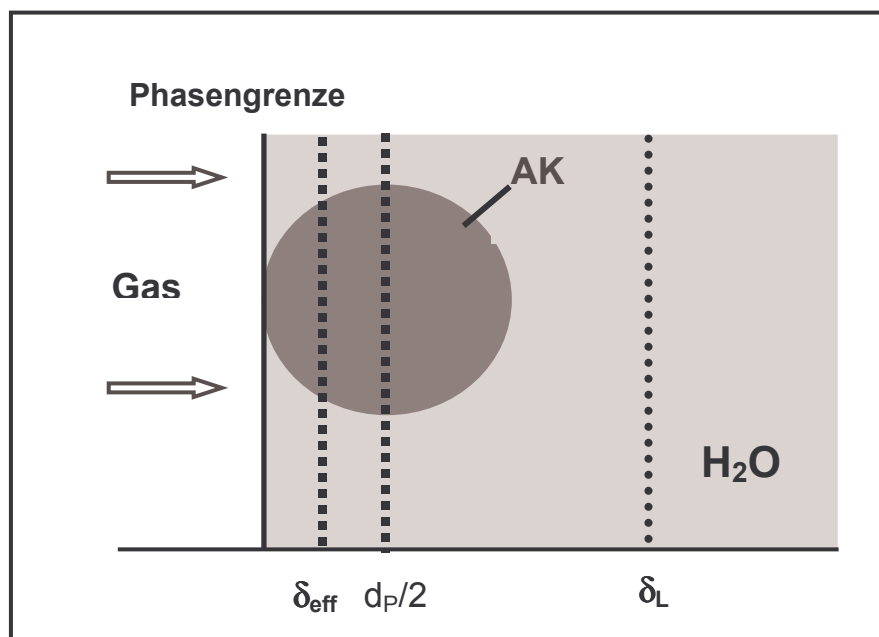


Abb. 2.6: Das „enhanced gas absorption model“ („EGAM“) nach Vinke (1992).

Tatsächlich sind auch Publikationen bekannt, in denen von solchen Erhöhungen berichtet wird (Pal et al. 1982; Saha et al. 1992; Mehra und Sharma 1988). Allerdings wurden diese Untersuchungen in Rührzellen (fiktive Filmdicke $\delta_L \approx 100 \mu\text{m}$) durchgeführt. Die abnehmende relative Erhöhung der Gasabsorptionsrate mit zunehmender Rührerdrehzahl wird nach dem Modell von Vinke mit der Abnahme des Bedeckungsgrades α erklärt.

Zur Deutung der limitierten Absorptionsbeschleunigung durch Aktivkohleträgerkatalysatoren wurde in ähnlicher Form von Wimmers und Fortuin (1988) eine Akkumulation im flüssigkeitsseitigen Grenzfilm nach einer Freundlich'schen Adsorptionsisotherme

$$c_{S,f} = N_0 \cdot c_{S,B}^n \quad (2.23)$$

vorgeschlagen, wobei für die Konstante n , $n > 1$ gelten soll.

Hierdurch würde die erforderliche wesentlich höhere Feststoffkonzentration $c_{S,f}$ im flüssigkeitsseitigen Grenzfilm bereits bei einer wesentlich niedrigeren Bulk-Konzentration $c_{S,B}$ vorliegen.

Bei der Betrachtung der publizierten Ergebnisse in Tabelle 2.1 fällt auf, dass eine besonders starke Zunahme der Absorptionsrate durch Feststoffpulver bei der Absorption von Kohlendioxid in Monoethanolaminlösungen festgestellt werden konnte (Saha et al. 1992). Bereits frühere Untersuchungen zeigten (s. auch Kap. 2.1.2), dass hier durch Grenzflächenturbulenzen (Marangoni-Instabilität) große Abweichungen von den theoretisch berechneten Absorptionsraten hervorgerufen werden (Danckwerts und Tavares da Silva 1967; Danckwerts 1970). Dabei wurden größere Unterschiede in den experimentellen Ergebnissen u. a. auf die Anwesenheit von Verunreinigungen an der Phasengrenze zurückgeführt (Brian et al. 1967). Es verwundert daher, dass Saha et al. (1992) den Einfluss von Verunreinigungen bei der Interpretation ihrer Ergebnisse nicht berücksichtigten.

Von einigen Autoren wurde in Anwesenheit von fein verteiltem Schwefelpulver eine beträchtliche Erhöhung der Gasabsorptionsrate in Rührzellen beobachtet. Mehra und Sharma (1988) untersuchten hierzu die Reaktion von H_2S mit Iod, die zur Herstellung von Iodwasserstoff dient (Downs und Adams 1973). Diese Reaktion kann den Autoren zufolge möglicherweise dem Bereich der momentan verlaufenden Reaktionen zugeordnet werden. In Anwesenheit von frisch gefällten Schwefelpartikeln, die zunächst in kolloidaler Form ($0,1 \mu m$) anfallen, konnten Erhöhungen der Gasabsorptionsrate um den Faktor 2 bis 8 beobachtet werden. Von den Autoren wird darauf hingewiesen, dass durch die Zugabe von grenzflächenaktiven Substanzen der Effekt vollständig unterdrückt werden kann. Auch in diesem Fall wurde eine Interpretation der Absorptionserhöhung nur auf der Basis einer Wechselwirkung zwischen dem Feststoff und der gasförmigen Komponente vorgenommen. Mit einer Modellrechnung konnten die experimentellen Ergebnisse bestätigt werden. Das Modell basiert allerdings auf der Annahme eines unrealistischen Verteilungskoeffizienten der übergehenden Komponente H_2S , der eine Multilayeradsorption von H_2S auf der Schwefeloberfläche voraussetzt. Theoretisch müsste nämlich nach dem Modell von Mehra und Sharma (1988) ein Schwefelatom in der Lage sein, 160 Moleküle (!) H_2S zu adsorbieren. Wenn man

berücksichtigt, dass die Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, kann diese Annahme als äußerst zweifelhaft angesehen werden. Zu Recht wurde daher dieses Modell von Wubs et al. (1991) kritisiert. Für eine etwas realistischere Beschreibung des Problems wurde ein Modell mit zwei Parametern vorgeschlagen, in dem wiederum ein Anreicherungsfaktor enthalten ist (Wubs et al. 1991; Saraph und Mehra 1994). Zur Beschreibung des Akkumulationsphänomens griffen die Autoren hier auf eine Adsorptionsisotherme vom Freundlich Typ zurück. Die experimentellen Ergebnisse von Mehra und Sharma ließen sich bei der Annahme einer monomolekularen Bedeckung der Schwefeloberfläche durch Schwefelwasserstoff und einem Anreicherungsfaktor ($c_{S,f}/c_{S,B}$) von 80 mathematisch befriedigend beschreiben. Von Saraph und Mehra (1994) wurde diese Anreicherung mit der stetigen Bildung des Reaktionsproduktes im flüssigkeitsseitigen Grenzfilm begründet.

Eine Absorptionserhöhung durch Schwefelpartikel wurde auch bei der Oxidation von H_2S in wässrigen Lösungen von Eisenchelaten gefunden. Diese Reaktion wird großtechnisch zur Entschwefelung von Gasen genutzt (Oostwouder und Hodge 1995; Nagl 1997; Demmink et al. 1994, 1998 und 2002; Wubs und Beenackers 1994). Die Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit durch das Produkt, dass in Form von kolloidalen Schwefelpartikeln anfällt, wurde von den Autoren unter anderem als „autokatalytischer Effekt“ interpretiert (Demmink et al. 2002). Jedoch wurde diese Erhöhung auch bei der physikalischen Absorption von Acetylen beobachtet. Zur Beschreibung der experimentell ermittelten Abhängigkeiten wurden in Anlehnung an Vinke (1992) weitere Modelle entwickelt.

Die Zugabe eines Tensids zur wässrigen Lösung (bzw. zur Schwefelsuspension) unterdrückt, ähnlich wie auch schon bei der Reaktion von H_2S mit Jod festgestellt wurde, die Absorptionserhöhung in der Suspension. Von Demmink et al. (2002) wurde dabei hinzugefügt, dass die Absorptionsrate in Anwesenheit des Tensids der Absorptionsrate der noch schwefelfreien wässrigen Lösung (Referenzsystem!) *entsprach*. Dieser experimentelle Befund wurde von den Autoren unter Bezugnahme auf die Untersuchungen von Vinke interpretiert. Demnach sei infolge der verminderten Oberflächenspannung eine Adhäsion der Feststoffpartikel an der Phasengrenze gehemmt. Da in ihrem Modell die Anreicherung der Partikel an der Grenzfläche eine zentrale Rolle einnimmt, wurde dieser Befund von den Autoren als

Bestätigung ihrer Hypothese angesehen. Ein etwaiger Einfluss von Tensiden auf die Gasabsorptionsrate wurde, ähnlich wie bei Mehra und Sharma (1988), nicht diskutiert (s. o.).

Eine rein theoretische Untersuchung der Absorptionserhöhung durch Aktivkohlepartikel wurde von Nagy et al. (1986) und Karve und Juvekar (1990) vorgenommen. Das Modell von Nagy et al. beschreibt die Erhöhung der Gasabsorptionsrate in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Auch bei diesem Modell konnte eine Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten von Alper und Deckwer (1981) festgestellt werden.

Bei der Oxidation von Schwefelwasserstoff (und Mercaptanen) fungiert die Aktivkohle als Katalysator (Lefers et al. 1978; Kuhn et al. 1983). Die Ergebnisse differieren hier bezüglich der Absorptionserhöhungen und der kritischen Konzentration c_s^* (Pal et al. 1982; Alper 1987). Auch hier wurde bei der Interpretation der Messergebnisse lediglich eine Wechselwirkung zwischen dem Feststoff und der übergehenden Komponente berücksichtigt.

2.3 Adsorption

Bei der Behandlung der *Absorption* von Gasen in Suspensionen ist es unerlässlich sich näher mit dem Phänomen der *Adsorption* auseinander zu setzen. Während man unter der Absorption einen Volumeneffekt, also die Aufnahme der Fremdatome oder -moleküle in das Innere des absorbierenden Stoffes versteht, wird unter der Begriff der Adsorption die Anreicherung von Atomen oder Molekülen an der Phasengrenze verstanden (Wedler 1970). Damit ist unter dem Begriff der Adsorption der reine Oberflächeneffekt zu verstehen. Der Begriff der Sorption wird benutzt, wenn über das Ausmaß des Oberflächen- und Volumeneffekts keine Aussage getroffen werden soll.

Die Anreicherung an der Phasengrenze ist eine Folge der nicht abgesättigten Valenzen von Oberflächenatomen. Die große technische Bedeutung der Adsorption lässt sich allein aus der Tatsache ableiten, dass in der chemischen Industrie über 85 % der Chemikalien beim Herstellungsprozess mit einem heterogen vorliegenden Katalysator in Kontakt gebracht werden (Farkas 1991).

Nach der IUPAC-Nomenklatur wird das Adsorptionsmittel als Adsorbens, der zu adsorbierende Stoff als Adsorptiv bezeichnet. Im adsorbierten Zustand spricht man vom Adsorpt. Die Adsorptionsphase, somit also das Gesamtsystem aus Adsorbens und Adsorpt, trägt die Bezeichnung Adsorbat. Als Grenzfälle der Adsorption werden je nach Intensität der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorpt die Physisorption und die Chemisorption definiert. Wenn die Sorptionswärmen in der Nähe der Kondensationswärme liegen, kommt eine Bindung lediglich durch Dispersionskräfte zustande. In diesem Fall spricht man von Physisorption. Bereits bei Raumtemperatur kann eine Adsorption zur Ausbildung einer chemischen Bindung führen. Die Chemisorptionswärmen entsprechen dann den Bildungswärmen. In der Praxis findet man einen fließenden Übergang.

Eine Unterscheidung zwischen der Physisorption und der Chemisorption ist häufig durch die Aufnahme von Adsorptionsisothermen möglich. Adsorptionsisothermen geben den Zusammenhang zwischen adsorbierter Menge und dem dazugehörigen Gleichgewichtsdruck wieder. Von einem konkreten Modell ausgehend kann man theoretisch den mathematischen Ausdruck für die entsprechende Adsorptionsisotherme herleiten. Ein Vergleich mit dem experimentellen Befund zeigt dann die Richtigkeit des Modells an.

Die wichtigsten Adsorptionsisothermen sind die Langmuirsche Adsorptionsisotherme, die Freundlich'sche Adsorptionsisotherme und die BET-Isotherme (Brunauer, Emmett, Teller). Im wesentlichen stellt die BET-Isotherme die Verallgemeinerung der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme dar. Die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme ist zur Beschreibung der Chemisorption geeignet. Mit der empirischen Beziehung nach Freundlich kann häufig das Adsorptionsverhalten bei niedrigen Beladungen, eine Mehrschichtenadsorption von Gasen mit der BET-Isotherme erfasst werden. Der praktische Nutzen der BET-Methode liegt darin, dass aus der Adsorptionsisotherme auf die Gesamtoberfläche von porösen Adsorbentien geschlossen werden kann.

2.3.1 Adsorption an der Oberfläche einer wässrigen Lösung

Gelöste Stoffe können in der wässrigen Phase an der Oberfläche der Lösung adsorbieren. Als „oberflächenaktiv“ gelten in diesem Zusammenhang Verbindungen,

die zugleich ein hydrophobes und hydrophiles Molekülteil enthalten. Aus dieser amphiphilen Konstitution resultiert ein charakteristisches Assoziationsverhalten in der wässrigen Lösung sowie an der Phasengrenze Wasser/Gas. Ursache für das Assoziationsverhalten ist die Erniedrigung der freien Enthalpie des Systems. Die Assoziation führt innerhalb der wässrigen Phase zur Bildung von Mizellen, die eine unterschiedliche Größe und Gestalt annehmen können (z. B. kugelförmig, stäbchenförmig). Bei der Mizellbildung sind die hydrophoben Molekülteile in das Innere der Mizelle gerichtet, während die hydrophilen Kopfgruppen dem Wasser zugewandt sind. Bei der Adsorption an der Wasseroberfläche treten die hydrophoben Molekülteile mit der ebenfalls als hydrophob zu betrachtenden Gasphase in Wechselwirkung. Die Oberflächenaktivität, die zur Bildung monomolekularer Oberflächenfilme („Monolayer“) führt, hat eine Erniedrigung der Oberflächenspannung zur Folge. Der Zusammenhang zwischen der Oberflächenkonzentration des Amphiphils und der Oberflächenspannung wurde von Gibbs hergeleitet („Gibbs'sche Adsorptionsgleichung“).

Die Monolayer und die Mizellbildung zeigen ein grundsätzlich unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration. Während nämlich Oberflächenfilme durch geringste Substanzmengen insbesondere „unlöslicher“ amphiphiler Substanzen erzeugt werden können, setzt die Mizellbildung erst oberhalb einer bestimmten Konzentration („kritische Mizellbildungskonzentration“, cmc) ein. Innerhalb einer homologen Reihe steigt die cmc mit kleiner werdendem hydrophoben Molekülteil.

Bestimmte Amphiphile können aus der festen oder flüssigen Phase beim Kontakt mit der Wasseroberfläche spontan unter Bildung eines Monolayers spreiten. Diese Fähigkeit hängt von der relativen Stärke der Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Molekülteilen des Amphiphils und der Wechselwirkung zwischen dem hydrophilen Molekülteil des Amphiphils und der Wasseroberfläche ab. Eine Spreitung ist auch unter Verwendung einer Lösung möglich. Nach dem Verdampfen des meist flüchtigen Lösungsmittels (z. B. Petrolether) verbleibt der Monolayer auf der Wasseroberfläche.

Zur Aufklärung des Verhaltens von Monolayern trugen im wesentlichen die Arbeiten von Langmuir und Adam bei. Der Oberflächenfilm kann demnach als eine „zweidimensionale“ Phase betrachtet werden. Die Variablen Druck und Volumen

werden beim Oberflächenfilm durch den Filmdruck Π und die Oberfläche A substituiert. Analog zur Zustandsgleichung für ideale Gase lässt sich damit für den sich ideal verhaltenden Oberflächenfilm die folgende Gleichung formulieren:

$$\Pi A = RT \quad (2.24)$$

Der Filmdruck ist dabei als die Differenz zwischen der reinen (σ_0) und der filmbedeckten Oberflächenspannung (σ_M) des Wassers definiert:

$$\Pi = \sigma_0 - \sigma_M \quad (2.25)$$

Abweichungen von der idealen Zustandgleichung können analog über eine Modifizierung der Van-der-Waals-Gleichung beschrieben werden (Gershfeld und Pagano 1972; Gershfeld 1976).

Grundsätzlich können drei Haupttypen von Filmen unterschieden werden, nämlich kondensierte, flüssig-expandierte und gasförmige Filme. In kondensierten Filmen, die z. B. von gesättigten n-Alkanolen (ab 14 Kohlenstoffatome) gebildet werden können, liegt eine dichte Packung der Moleküle vor, wobei die hydrophoben Reste senkrecht zur Wasseroberfläche stehen. In flüssig-expandierten Filmen liegt zwar ein zusammenhängender Film vor, jedoch wird eine wesentlich größere Fläche eingenommen (z. B. ungesättigte n-Alkanole). In gasförmigen Filmen liegen die Moleküle flach auf der Wasseroberfläche und bewegen sich unabhängig voneinander. Das Verhalten der Monolayer lässt sich mit Filmwaagen untersuchen, zu deren Entwicklung maßgeblich Pockels und Langmuir beigetragen haben. Neben der Aufnahme von Π -A-Isothermen kann auch der Permeationswiderstand zur Charakterisierung von Monolayern herangezogen werden.

2.3.2 Adsorption an der fest/flüssig-Phasengrenze

Bei der Adsorption aus einer Lösung ist zu berücksichtigen, dass das Lösungsmittel mit den gelösten Stoffen um die zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze in Konkurrenz treten kann (Ossipow 1962). Die Intensität der Adsorption an der Phasengrenze Flüssigkeit/Feststoff kann semiquantitativ aus der Traube-Regel abgeschätzt werden (Adam 1967). Eine rein qualitative Aussage ergibt sich aus der thermodynamischen Betrachtung des Adsorptionsprozesses. Demnach sollte ein

unpolares (polares) Adsorbens bevorzugt die unpolare (polare) Komponente in der Lösung eines polaren (unpolaren) Lösungsmittels adsorbieren. Ein solcher Zusammenhang konnte am Beispiel der Adsorption von Fettsäuren aus wässriger Lösung an Kohlen bestätigt werden (Holmes und Mc Kelvey 1928). Bei diesen Untersuchungen ergab sich eine zunehmende Affinität der Kohle mit zunehmender Kettenlänge des hydrophoben Alkylrests. Zum Vergleich wurden die Adsorptionsgleichgewichte der Fettsäuren in toluolischer Lösung an SiO_2 bestimmt. Hier zeigte sich erwartungsgemäß eine abnehmende Affinität des SiO_2 mit zunehmender Kettenlänge der Fettsäuren. Bartell und Fu (1929) stellten fest, dass diese Tendenz bei SiO_2 auch bei der Adsorption von Fettsäuren aus einer wässrigen Lösung erhalten bleibt. In der Praxis wird diese qualitative Aussage auch im Bereich der Wasserreinigung bestätigt. Den Ausführungen von Baker (1949) zufolge wurde die Kohle bereits vor 4000 Jahren zur Reinigung von Trinkwasser eingesetzt. Das soll aus alten medizinischen Schriften in *Sanskrit* (Indien) hervorgehen. Hydrophile Adsorbentien werden für die Adsorption von Wasserdampf bevorzugt (Mersmann 1991).

2.3.3 Einfluss von Amphiphilen auf den Stoffübergang

Man kann im Allgemeinen davon ausgehen, dass jede Wasseroberfläche kontaminiert ist, sofern nicht ein beträchtlicher Aufwand für deren Reinigung aufgebracht wird (Hickman 1952; Hickman und Torpey 1954). Die Anwesenheit oberflächenaktiver Substanzen an der Wasseroberfläche hat gravierende Veränderungen der Eigenschaften der Wasseroberfläche zur Folge. Die wellendämpfende Wirkung von Monolayern auf Wasseroberflächen wurde bereits von Franklin (1774) semiquantitativ untersucht. Diese Wirkung resultiert aus der Erhöhung der Grenzflächenviskosität und -elastizität (Gupta und Wasan 1974). Ein direkter Nachweis der Konvektionsdämpfung ist durch schlierenoptische Aufnahmen möglich (Cammenga 1972). Die Veränderung der Eigenschaften der Phasengrenze bedarf keineswegs einer vollständigen monomolekularen Bedeckung. Vielmehr können unter Umständen auch geringste Oberflächenkonzentrationen ($\Pi = 0,2 \text{ mN m}^{-1}$) ausreichen, um bei einer grenzflächenspannungsgetriebenen Konvektion messbare Effekte zu erzielen (Berg und Acrivos 1965).

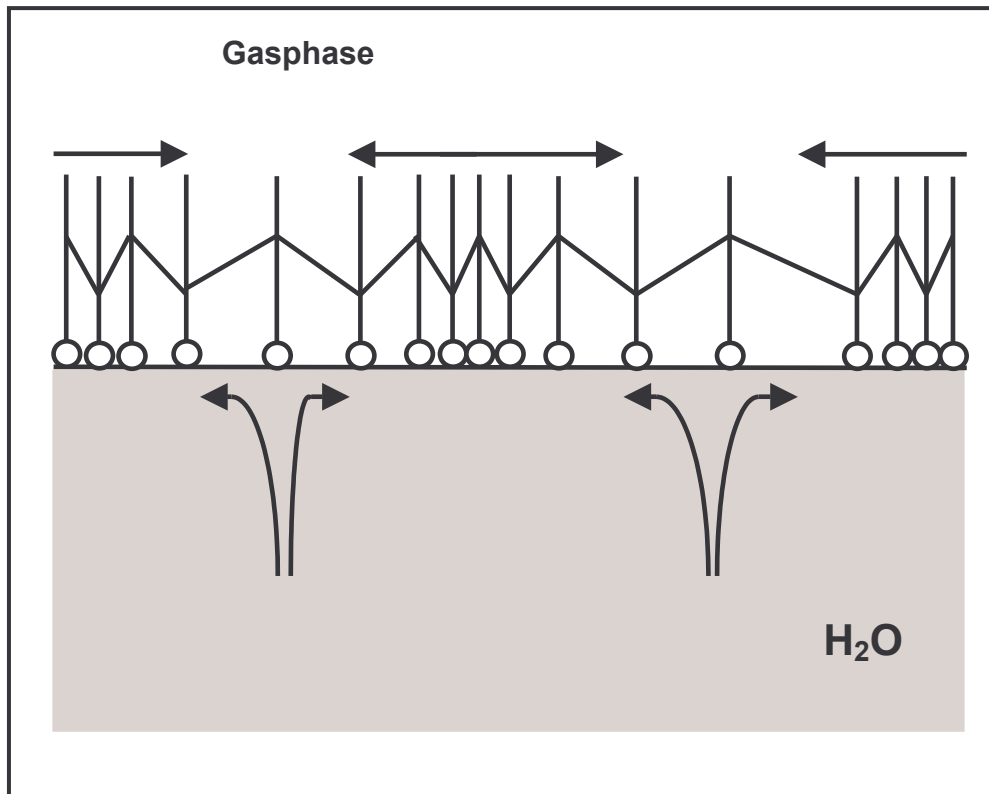


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Konvektionsdämpfung an der Phasengrenze durch Amphiphile. Das Aufreißen der Flüssigkeitsoberfläche wird durch die Rückspreitungskraft des Amphiphils (symbolisiert durch Federn) erschwert.

2.3.3.1 Einfluss von Amphiphilen auf die Verdunstungskinetik

Aufgrund der Serienschaltung der Stoffübergangswiderstände ist ein zusätzlicher Grenzflächenwiderstand messtechnisch nicht erfassbar, wenn die restlichen Widerstände deutlich größer sind, als der zu bestimmende Grenzflächenwiderstand (Rideal 1925; Davies und Rideal 1961). So konnte Hedestrand (1924) keine Abnahme der Wasserverdunstungsrate beobachten, weil die für die Untersuchungen verwendete Apparatur so konstruiert war, dass die darüber liegende ruhende Luftschicht einen wesentlich höheren Widerstand hatte als der durch den Tensidfilm verursachte Grenzflächenwiderstand.

Für die Monolayerpermeation wurden verschiedene Modelle entwickelt. Keine Modellvorstellung vermag jedoch allen experimentellen Befunden zu genügen (Barnes 1986). So ist die Permeation nicht mit einer Diffusion durch eine Membran

mit der Dicke d beschreibbar, wenn die Alkylkettenlänge als Dicke der Membran betrachtet wird. Untersuchungen zeigten nämlich innerhalb einer homologen Reihe einen exponentiellen Anstieg mit zunehmender Kettenlänge des Tensids (Archer und La Mer 1954; La Mer et al. 1964), während nach dem ersten Fick'schen Gesetz eine lineare Abhängigkeit vorliegen müsste. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Permeationswiderstandes ist es naheliegend, diesen als Energiebarriere aufzufassen (Archer und La Mer 1955). Die Aktivierungsenergie kann dabei als Funktion der Alkylkettenlänge beschrieben werden, wobei auch weitere Wechselwirkungen zwischen Molekülen an der Phasengrenze berücksichtigt werden müssen. Das „Modell der Dichtefluktuations“ (Blank 1964) und die „accessible-area“-Theorie (Barnes et al. 1949) postulieren für die Wasserdampfpermeation die Entstehung von Löchern im Monolayer anstelle der Trennung von benachbarten Alkylketten. Der Grenzflächenwiderstand kann auch als Folge einer Konvektionshemmung interpretiert werden. Während der Verdampfung findet eine Abkühlung der oberflächennahen Schichten statt. Sobald eine Überwindung der durch die Viskosität verursachten Trägheitskräfte möglich ist, findet die dichteinduzierte Rayleigh-Konvektion statt. Durch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Oberflächenfilms und den Wassermolekülen ist jedoch die Viskosität an der Grenzfläche erhöht, so dass eine zusätzliche Konvektionsdämpfung an der Phasengrenze eintritt. Der auf diese Weise reduzierte Wärmestrom könnte ebenfalls die Minderung der Verdunstungsrate hervorrufen.

Die Konvektionshemmung macht sich besonders gravierend in Systemen bemerkbar, in denen eine Marangoni-Instabilität auftritt, wie dies z. B. bei der Etherverdunstung aus wässrigen Lösungen der Fall ist (Langmuir und Langmuir 1927). Hierbei wirkt das Rückspreiungsvermögen der Tensidmoleküle der Bildung lokaler Konvektionszellen entgegen (s. Abbildung 2.7).

Lange Zeit herrschte die Ansicht, dass polare Flüssigkeiten strukturebedingt kleinere Verdampfungsgeschwindigkeiten aufweisen könnten als unpolare Flüssigkeiten. Die starken Schwankungen in den experimentell ermittelten Verdampfungskoeffizienten um bis zu zwei Größenordnungen waren jedoch u. a. durch Spuren oberflächenaktiver Substanzen verursacht worden. Eine scheinbare Zeitabhängigkeit von Verdampfungskoeffizienten kann in diesem Zusammenhang ebenfalls als ein Indiz für die Anwesenheit von Kontaminationen angesehen werden (Cammenga 1972).

2.3.3.2 Einfluss von Amphiphilen auf die Gasabsorption

Der Einfluss von oberflächenaktiven Substanzen auf die Kinetik der Gasabsorption (oder -desorption) an einer ebenen Phasengrenze ist im Vergleich zur Verdunstungskinetik seltener untersucht worden. Von Interesse ist hier der Einfluss von Monolayern in gerührten sowie in „statischen“ Systemen. Der statische Fall kann dazu dienen, den Permeationswiderstand der Monolayer zu erfassen. Messungen in statischen Systemen wurden u. a. von Harvey und Smith (1959), Caskey und Michelsen (1973), Hawke und Parts (1964) und Hawke und White (1970) durchgeführt.

Generell kann festgestellt werden, dass die Größe des von einem Monolayer bewirkten Widerstands in erster Linie von seiner Zustandsform abhängt (fest, flüssig-expandiert oder gasförmig). Messbare Permeationswiderstände wurden nur für Monolayer im komprimierten Zustand beobachtet. Allerdings wurden auch widersprechende Aussagen publiziert. So konnten Linton und Sutherland (1958) auch mit „unlöslichen“ Monolayern unter statischen Bedingungen sowie bei sehr niedrigen Rührgeschwindigkeiten ($k_L \approx 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$) keine signifikante Minderung des Stoffübergangs im System O_2/Wasser feststellen.

Umfangreichere Untersuchungen wurden von Blank (1960) vorgenommen. Mit Hilfe einer statischen Versuchsanordnung - bestehend aus zwei Absorptionszellen und einem Differenzmanometer - wurden Messungen zur physikalischen und chemischen Absorption in Wasser durchgeführt. Als Gase wurden Sauerstoff, Kohlendioxid, Distickstoffmonoxid und Schwefeldioxid eingesetzt. Eine Absorptionsreduktion durch den Oberflächenfilm konnte in allen Systemen nachgewiesen werden. Zu ähnlichen Resultaten im Bezug auf „unlösliche“ Monolayer gelangten Burnett und Himmelblau (1970) sowie Thompson (1970) bei der Absorption von NH_3 in Wasser. Als oberflächenaktive Substanzen wurden geradkettige Alkohole, Amine und Amide eingesetzt. In Gegenwart der Monolayer wurden hier Reduktionen der Gasabsorptionsgeschwindigkeit zwischen 50 und 80 % beobachtet.

Die „jüngsten“ Untersuchungen zum Einfluss von grenzflächenaktiven Verbindungen auf die Gasabsorptionsrate in einer statischen Versuchsanordnung wurden von Petermann (1976) durchgeführt. Als Gase wurden hier CO_2 , SO_2 sowie NH_3 eingesetzt. Bei den experimentellen Ergebnissen konnte ein Zusammenhang zwischen der relativen Reduktion der Absorptionsraten und den

Stoffübergangswiderständen des unkontaminierten Systems festgestellt werden. So stieg im Falle von Kohlendioxid die Absorptionsreduktion von 6 % auf ca. 25 % an, wenn als Absorbens anstelle von Wasser eine $0,1 \text{ kmol/m}^3$ Carbonat-Bicarbonatlösung eingesetzt wurde. Die größte Abnahme von über 90 % wurde bei der Ammoniakabsorption beobachtet. In dieser Untersuchung wird ausdrücklich auf die peinliche Sorgfalt hingewiesen, die zum Ausschluss von Verunreinigungen (z. B. Staub) jeglicher Art vom Absorbens und den Zellen erforderlich ist. Eine saubere Phasengrenze wurde bei diesen Untersuchungen dadurch gewährleistet, dass unmittelbar vor Versuchsbeginn die Wasseroberfläche zusätzlich mit einer Injektionsnadel abgesaugt wurde.

Erste Untersuchungen zum Einfluss von Tensiden auf die Gasabsorption in gerührten Systemen gehen auf Downing et al. (1957) zurück. In Anwesenheit von Haushaltsdetergenzien wurde von den Autoren eine Reduktion der Absorptionsraten um 50 % beobachtet. Erste systematische Untersuchungen zum Einfluss von Tensidfilmen in Rührzellen sind von Goodridge und Bricknell (1962) durchgeführt worden. Sie stellten fest, dass die maximale Abnahme des Stoffübergangskoeffizienten ab einem Kohlenwasserstoffrest von mehr als 10 Kohlenstoffatomen unabhängig davon war, ob Alkohol, Carbonsäure oder organisches Salz eingesetzt wurden. Der durch Tensidfilme verursachte Stoffübergangswiderstand wurde zunächst unter Annahme einer Energiebarriere gedeutet und später zu einer Kombination aus Energiebarriere und hydrodynamischem Effekt modifiziert.

In Anwesenheit von Oberflächenfilmen kann infolge der starken Dämpfung der Grenzschichtströmung keine Oberflächenerneuerung im Sinne des Danckwerts'schen Stoffübergangsmodells stattfinden. Die eingeschränkte Erneuerung der Phasengrenze wurde von Tsao und Lee (1974) mit Hilfe einer direkt unterhalb der Phasengrenze angebrachten Mikro-Sauerstoffelektrode nachgewiesen. Davies et al. (1964) konnten diesen Effekt durch Aufbringen von Talgpartikeln auf kontaminierte Wasseroberflächen visualisieren. Die Autoren stellten erhebliche Reduktionen (70 %) in Rührzellen für den Bereich mittlerer Turbulenzgrade fest. Bei niedrigen Turbulenzgraden waren dagegen nur marginale Unterschiede beobachtbar. Auch hier wurde eine Reinigung der Phasengrenze durch den Abzug der Wasseroberfläche für notwendig erachtet, da bereits sehr kleine

Kontaminationsmengen die Oberflächenerneuerung einschränken (Khan und Davies 1965).

Den erheblichen Einfluss „undefinierter“ Kontamination der Versuchsanordnung auf den Stoffübergang im System Wasser/Luft untersuchte Elstner (1978) ausführlich. Offensichtlich blieb jedoch diese Arbeit bei späteren Untersuchungen in Rührzellen unentdeckt. Elstner gelangte zu folgenden Erkenntnissen:

- Trotz sorgfältigster Reinigung der Apparatur und der Verwendung von doppeltdestilliertem Wasser können Verunreinigungen nicht ausgeschlossen werden. Anhand von Experimenten mit oberflächenaktiven Stoffen kann nachgewiesen werden, dass der Stoffübergangskoeffizient in solchen undefiniert verunreinigten Systemen unter Umständen genauso groß sein kann, wie in Systemen mit maximaler Stoffübergangshemmung. Die Zugabe von Tensiden hat dann nämlich keine weitere Abnahme des Stoffübergangskoeffizienten zur Folge (vgl. hierzu die Schlussfolgerung von Demmink et al. 2002).
- Generell wird bei Stoffübergangsmessungen in Rührzellen der Einfluss von Verunreinigungen nicht berücksichtigt. Bei publizierten Ergebnissen sind verunreinigte Systeme anzunehmen, solange nicht *ausdrücklich* nachgewiesen wird, dass die Phasengrenze bei den Messungen sauber war.
- Durch in Salzen vorhandene Verunreinigungen und nicht spezielle Stoffeigenschaften der Salzlösungen wird häufig ein stärkerer Abfall des Stoffübergangskoeffizienten hervorgerufen. Dies lässt sich nachweisen, indem vor den Messungen die Flüssigkeitsoberfläche abgesaugt wird. Mit zunehmender Versuchszeit kann jedoch wieder eine Abnahme von k_L eintreten. Dieser Befund ist möglicherweise auf die Ansammlung von Verunreinigungen an der Phasengrenze zurück zu führen (Nitsch et al. 1973).

Es ist bekannt, dass auch die Transferraten an flüssig/flüssig-Phasengrenzen sehr empfindlich auf Verunreinigungen reagieren (Davies und Mayers 1961). Nitsch und Heck (1976) verglichen die Wirkung des Monolayers auf die Strömungen in der Nähe der Grenzfläche mit einer zwischen den Flüssigphasen gebrachten festen Wand. Bei der Bestimmung von Transferraten in flüssig/flüssig-Systemen wurde aufgrund der außerordentlichen Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen daher auch von diesen Autoren der Nachweis eines hinreichend sauberen Systems verlangt.

Grenzflächenspannungsmessungen sind hierzu nicht geeignet, da sie nur bei relativ starker Verschmutzung ansprechen (Nitsch et al. 1973).

Die durch grenzflächenaktive Substanzen verursachte Hemmung der Stoffübertragung kann als ein hydrodynamischer Effekt interpretiert werden. Unter der Annahme des Konzepts der Reihenschaltung von Widerständen kann hierzu eine Modifizierung des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten k_L vorgenommen werden:

$$\frac{1}{K_0'} = \frac{1}{k_L' a} + \frac{1}{k_s a_s} + \frac{1}{k_1 a_s} \quad (2.26)$$

Für den modifizierten flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten k_L' gilt:

$$\frac{1}{k_L'} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_C} \quad (2.27)$$

Der beobachtete Stoffdurchgangswiderstand $1/K_0'$ weist damit neben dem flüssigkeitsseitigen Stoffübergangswiderstand $1/k_L$ des reinen Wassers einen zusätzlichen durch Kontaminationen hervorgerufenen additiven Widerstand $1/k_C$ auf. Dieser ist für einen bestimmten Kontaminationsgrad der Phasengrenze vom Turbulenzgrad, d. h. von k_L , und von der Temperatur abhängig (Davies 1972; Goodridge und Bricknell 1962). Es gibt jedoch bei Fluid/Fluid-Reaktionen auch experimentelle Befunde, die auf eine Barrierenwirkung der adsorbierten Amphiphile schließen lassen (Nitsch 1968).

Der Vollständigkeits halber sei hier noch angefügt, dass Tenside in Fluid/Fluid-Dispersionen neben einer Reduktion von k_L aufgrund der verminderten Grenzflächenspannung auch zu einer wesentlichen Erhöhung der Stoffaustauschfläche (Abnahme des Tropfen- bzw. Blasendurchmessers) beitragen (Davies 1972; Vasconcelos et al. 2003).

2.4 Quellen für Verunreinigungen

Dass die Reinigung der Apparatur und die Lagerung des Reaktors in einer staubfreien Umgebung eine unumgängliche Maßnahme darstellt, um zumindest eine stärkere Kontamination der Versuchsanlage zu vermeiden, wird durch Untersuchungen zur Staubemission verdeutlicht. In der Raumluft befinden sich große

Mengen an Staubpartikeln, weshalb z. B. in der Mikrochipherstellung Reinraumbedingungen benötigt werden. Der größte Teil dieser Kontaminationen (ca. 35 %) geht vom Menschen aus. Jeder Mensch gibt permanent organische Produkte wie Schuppen, Haare und Hautpartikel an die Umgebung ab. Zahlenwerte für das Ausmaß dieser Partikelemission sind in der Tabelle 2.2 aufgeführt (Büttgenbach 1989).

Tab. 2.2: Partikelemission ($d_p > 0,5 \mu\text{m}$) bei verschiedenen Bewegungen.

Bewegungsart	Straßenkleidung [Emission von Partikeln/min]	Schutzkleidung [Emission von Partikeln/min]
Sitzen ohne Bewegung	$3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^3$
Kopfbewegung	$6 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^4$
Bewegung des Körpers	$1 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^4$
Langsames Gehen	$3 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^4$
Schnelles Gehen	$6 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^5$

Die Analyse von Hautfettextrakten ergab folgende Durchschnittswerte (Oldenroth 1967):

- Kohlenwasserstoffe (4,0 Gew.-%),
- Squalen (11,5 Gew.-%),
- Wachs- und Cholesterinester (23,7 Gew.-%),
- Triglyzeride (46,1 Gew.-%)
- Mono/Diglyzeride/Fettalkohole (14,7 Gew.-%)

Diese Mischung spreitet spontan beim Kontakt mit einer Wasseroberfläche. In diesem Zusammenhang sei vermerkt, dass eine vollständige Bedeckung einer Wasseroberfläche von 1 cm^2 lediglich einer Menge von $0,19 \mu\text{g}$ Stearinsäure bedarf (Gaines 1966).

Es handelt sich daher gewiss nicht um übertriebene Vorsicht, wenn bei Untersuchungen zum Stoffübergang von anderen Autoren vor dem Einsatz von Salzen mit Analysenqualität diese für mehrere Stunden zur Rotglut erhitzt werden

oder wenn die Messapparatur mit Chromschwefelsäure gereinigt und anschließend unter staubfreien Bedingungen getrocknet wird (z. B. Wolf et al. 1979).

Demgegenüber verwundert es schon, dass Lee und Tsao (1972) ihre Gasabsorptionsexperimente an der Luft durchgeführt haben oder dass von Pal et al. (1982) Salze technischer Qualität eingesetzt wurden.

2.5 Aktivkohlen

Nach CEFIC (Conseil Européen des Fédérations de L'Industrie Chimique) werden Aktivkohlen folgendermaßen definiert:

„Aktivkohlen sind industriell hergestellte, problemlos zu handhabende kohlenstoffhaltige Produkte, die eine poröse Struktur und eine große innere Oberfläche besitzen. Sie können ein breites Spektrum von Substanzen adsorbieren d. h., sie sind in der Lage, Moleküle an ihrer inneren Oberfläche festzuhalten und werden deshalb als Adsorbentien bezeichnet. Das Porenvolumen von Aktivkohlen ist im Allgemeinen größer als 0,2 ml/g, die innere Oberfläche größer als 400 m²/g. Die Porenweite erstreckt sich von 0,3 bis zu einigen tausend nm.“

Als Ausgangsstoffe können bei der Herstellung von Aktivkohlen verschiedenste kohlenstoffhaltige Produkte wie z. B. Steinkohle, Braunkohle, Holz, Torf sowie Kokosnussschalen, Sägemehl oder Olivenkerne dienen. Weiterhin können auch tierische Abfälle („Knochenkohle“, „Blutkohle“, „Tierkohle“) zum Einsatz kommen (Smisek und Cerny 1970). Bei der Herstellung von Aktivkohlen wird zwischen zwei Herstellungsverfahren unterschieden:

- Bei der Gasaktivierung mit Wasserdampf geht man bei der Herstellung von Koks aus, der durch eine übliche Verkokung erhalten wird. Teilweise wird auch Kohlendioxid für Aktivierungszwecke eingesetzt. Die Umsetzung wird bei Temperaturen von 800 bis 1000 °C in Wirbelschichtreaktoren, Drehrohr-, Schacht- oder Etagenöfen durchgeführt. Um die Wärmebilanz dieses endothermen Prozesses zu verbessern, werden geringe Mengen Sauerstoff zudosiert. Der Sauerstoffanteil bedarf einer ständigen Kontrolle, um einen flächigen Abbrand zu vermeiden.
- Bei der chemischen Aktivierung werden als Ausgangsstoffe Kohlenhydrate oder Lignin enthaltende Stoffe wie z. B. Holz eingesetzt. Zur Aktivierung werden

dehydratisierend wirkende Chemikalien (ZnCl_2 , H_3PO_4) vor dem Erhitzen auf 400 bis 600 °C der getrockneten Kohlenstoffquelle zugegeben. Die erhaltenen Pulverkohlen sind grobporig und können insbesondere für die Entfernung höhermolekularer Stoffe zum Einsatz kommen. Die praktische Bedeutung der durch chemische Aktivierung gewonnenen Aktivkohlen nimmt insbesondere wegen der Umweltschädlichkeit der eingesetzten Chemikalien ab.

Während des Aktivierungsprozesses entstehen mikrokristalline Bereiche mit Graphitstruktur, die eine Flächenausdehnung von 2 bis 3 nm sowie ein Schichtenabstand von 0,7 bis 1,3 nm aufweisen. Die wahllose Anordnung der Kristallite führt zu der charakteristischen Porenstruktur der Aktivkohlen. Die in Festkörpern vorkommenden Poren werden entsprechend ihrem Durchmesser in Makroporen ($d_p > 50 \text{ nm}$), Mesoporen ($2 < d_p < 50 \text{ nm}$), Mikroporen ($0,4 < d_p < 2 \text{ nm}$) und Ultraporen ($d_p < 0,4 \text{ nm}$) eingeteilt. Je nach Aktivierungsgrad kann eine grobe Einteilung der Aktivkohlen in einen niedrig (500 bis 800 m^2/g), mittel (800 bis 1200 m^2/g) und hoch aktivierten Bereich (1200 bis 1500 m^2/g) vorgenommen werden. Die am Rand der Kristallite befindlichen Atome sind besonders reaktiv und können insbesondere mit Sauerstoff zu Oberflächenoxiden reagieren. Bei der Herstellung der Aktivkohlen können sauer und basisch reagierende Oberflächenoxide entstehen. Die Art der entstehenden funktionellen Gruppen (Carboxyl-, Carbonyl-, Lacton-, Lactol-, phenolische OH-Gruppe) hat einen Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften. Eine Imprägnierung von Aktivkohlen mit KOH wird vorgenommen, wenn saure Gase adsorbiert werden sollen. Katalytische Aktivität zeigen Aktivkohlen bei der Hydrolyse von Phosgen, der Oxidation von H_2O_2 sowie der Oxidation von Schwefelwasserstoff und Mercaptanen.

Im Handel sind Aktivkohlen als A-Kohlen (Kornkohlen, Granulate) für die industrielle Reinigung von Gasen, E-Kohlen (Pulverkohlen mit einem Korndurchmesser $d_p < 0,1 \text{ mm}$) zur Entfärbung oder Geschmacksverbesserung, G-Kohlen in Gasmasken (Kornkohlen, $d_p = 1,25 \text{ mm} - 1,75 \text{ mm}$) sowie als medizinische Kohlen erhältlich (Holleman und Wiberg 1985). Der Weltmarkt (ohne ehemalige UdSSR, China und Südamerika) umfasste Ende der 80er Jahre etwa 400.000 t/a. Dabei entfiel knapp die Hälfte auf Kornkohlen, ca. 40 % auf Pulverkohlen und 10 % auf Formkohlen (Henning und Degel 1991; Sontheimer et al. 1985).

3 Material und Methoden

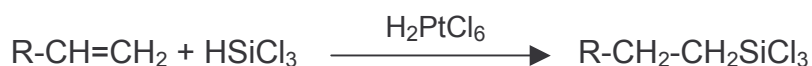
In Folgenden werden die verwendeten Materialien aufgeführt und die angewendeten Untersuchungsmethoden beschrieben.

3.1 Chemikalien und Geräte

Als Reagenzien wurden eingesetzt:

- NaOH: Merck, p. a.
- Monoethanolamin: Fluka, p. a.
- Ethanol: Fluka, p. a.
- Dichlormethan: Merck, p. a.
- H₂O₂: Fluka, ≥ 30 %, p. a.
- Schwefelsäure: Riedel-de Haën, p. a.
- Octyltrichlorsilan: Fluka, > 98 %
- Methyltrichlorsilan: Merck, > 99 %
- Trifluorpropylsilan: Aldrich, > 98 %
- 1H, 1H, 2H, 2H-Henicosafuoro-dodecen: Aldrich, > 98%
- H₂PtCl₆: Aldrich, > 98%
- Trichlorsilan: Fluka, > 99 %
- Hydroxylammoniumsulfat: Aldrich, p. a.
- Tridecanol: Aldrich, > 98 %
- Kaliumnitrat: Merck, p. a.
- Kalziumchlorid: Fluka, p. a.
- Natriumsulfat: Fluka, p. a.
- Magnesiumchlorid: Fluka, p. a.

Das Trichlor-Polyfluoralkyl-silan, genauer das Trichlor-(1H, 1H, 2H, 2H-Henicosafuordodecyl)-silan, wurde durch Hydrosilierung des 1H, 1H, 2H, 2H-Henicosafuoro-dodecen mit Trichlorsilan hergestellt (Elschenbroich und Salzer 1993; Yoshino et al. 1993):



Das Produkt wurde durch fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches bei vermindertem Druck gewonnen.

Folgende Feststoffe wurden in Pulverform eingesetzt:

- Al_2O_3 : Fluka
- Kieselgel 40: Fluka
- Zeolith MFI-90: Südchemie AG
- Aktivkohle: Riedel-de Haën, p. a.
- Aktivkohle: Fluka, p. a.
- Medizinische Kohle: Merck
- Quarz: Merck, p. a.
- Schwefel: Aldrich, p. a.
- Graphitmonofluorid ($\text{CF}_{0,8}$): Aldrich
- Graphit 1-2 μm , synthetisch: Aldrich
- $\text{Pd}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$: Fluka, puriss
- $\text{Pd}(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$: Fluka, puriss
- $\text{Pd}(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$: Fluka, puriss
- $\text{Pd}(10\%)/\text{Aktivkohle}$: Merck

Weiterhin wurde Aktivkohle auch in Form von Granulaten ($d_p = 0,5 - 1 \text{ mm}$, Fluka) benötigt. Aktivkohlepartikel $> 120 \mu\text{m}$ wurden durch Sieben der kommerziell erhältlichen Aktivkohlepulver erhalten.

Als Gase wurden von der Firma Westphalengas eingesetzt:

- Sauerstoff 5.0
- Kohlendioxid 3.0
- Wasserstoff 5.0
- Stickstoff 5.0

Für die Untersuchungen wurden folgende Geräte und Software benötigt:

- Eppendorfpipetten, Typ Research, 1 - 10 μL , 10 - 100 μL , 100 - 1000 μL
- Sartorius Analysenwaage, Typ BP 110 S
- Sartorius Waage, Typ BP 310 S
- Sartorius Waage, Typ BP 1413
- Julabo Kälte-/Umwälzthermostat, Typ F32 MH
- Druckmessumformer, Sensotec (0-14 bar), Typ Super TJE

- Analog/Digital-Karte, Keithley DAS 1701 ST-DA
- LabVIEW® 4.0-Softwareprogramm zur Datenaufnahme
- Siebmaschine, Retsch
- Vakuum Controller, Vacuubrand, Typ CVC 211
- Vakuumpumpe, Leybold-Heraeus

3.2 Rührreaktor

Die Messungen wurden in einem 600 ml Edelstahlreaktor von der Firma Parr Instrument durchgeführt, der schematisch in Abb. 3.1 skizziert ist. Der abnehmbare Behälter hat einen Innendurchmesser von 6,3 cm und eine Höhe von 20 cm. Die Rührwelle ist mit zwei sechsblättrigen Schrägblattrührern ausgestattet. Diese sind mit jeweils zwei Schrauben an der Rührwelle befestigt. Die Rührblätter sind quadratisch und weisen einen Neigungswinkel von 45° auf. Weitere Einzelheiten über den Abstand der Rührblätter und der Höhe über dem Reaktorboden sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Tab. 3.1: Abmessungen des Schrägblattrührers.

	Abmessung [mm]
Ø Rührwelle	9,5
Abstand der Rührwelle vom Reaktorboden	5
Ø Rührer	30
Abstand der Rührer vom Reaktorboden	20; 80
Kantenlänge des Rührblatts	9,5

Tab. 3.2: Abmessungen des Zylinder-Rührers.

	Abmessung [mm]
Ø Rührwelle	9,5
Ø Zylinder	20
Länge des Zylinders	120
Abstand des Zylinders vom Reaktorboden	5

Der Rührer wird von einem Elektromotor über eine Magnetkupplung angetrieben. Ein Behälter aus Plexiglas wurde angefertigt, um u. a. das Verhalten der suspendierten Aktivkohlepartikel während der Absorptionsmessung visuell verfolgen zu können. Der Innendurchmesser dieses Behälters betrug 6,0 cm. Weiterhin kam anstelle des Schrägblattrührers auch ein „Zylinder-Rührer“ zum Einsatz (s. Tabelle 3.2). Im Vergleich zum Schrägblattrührer bleibt bei Verwendung des Zylinder-Rührers eine axiale Vermischung der Flüssigkeit weitgehend aus. In den Messungen mit der Anordnung in Abbildung 3.1, d. h. bei Verwendung des Schrägblattrührers, betrug das Flüssigkeitsvolumen, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, 332 ml. Das Gesamtvolumen des Reaktors einschließlich des Reaktorkopfes und der Einbauten wurde bei Verwendung des Schrägblattrührers zu 635 ml bestimmt. In Messungen mit dem Zylinder-Rührer betrug das Volumen der wässrigen Phase 300 ml.

Der Reaktor ist zusätzlich mit einer Kühlschlange und einem Tauchrohr ausgestattet, dass zur Entnahme von Proben verwendet werden kann. Diese Funktion wurde jedoch für die Absorptionsuntersuchungen nicht benötigt, so dass eine Abdichtung des Tauchrohrs unterhalb des Reaktordeckels vorgenommen wurde. Die Thermostatisierung des Reaktors erfolgte über den Doppelmantel auf der Basis einer internen Temperaturmessung mit einem Pt100-Widerstandsthermometer.

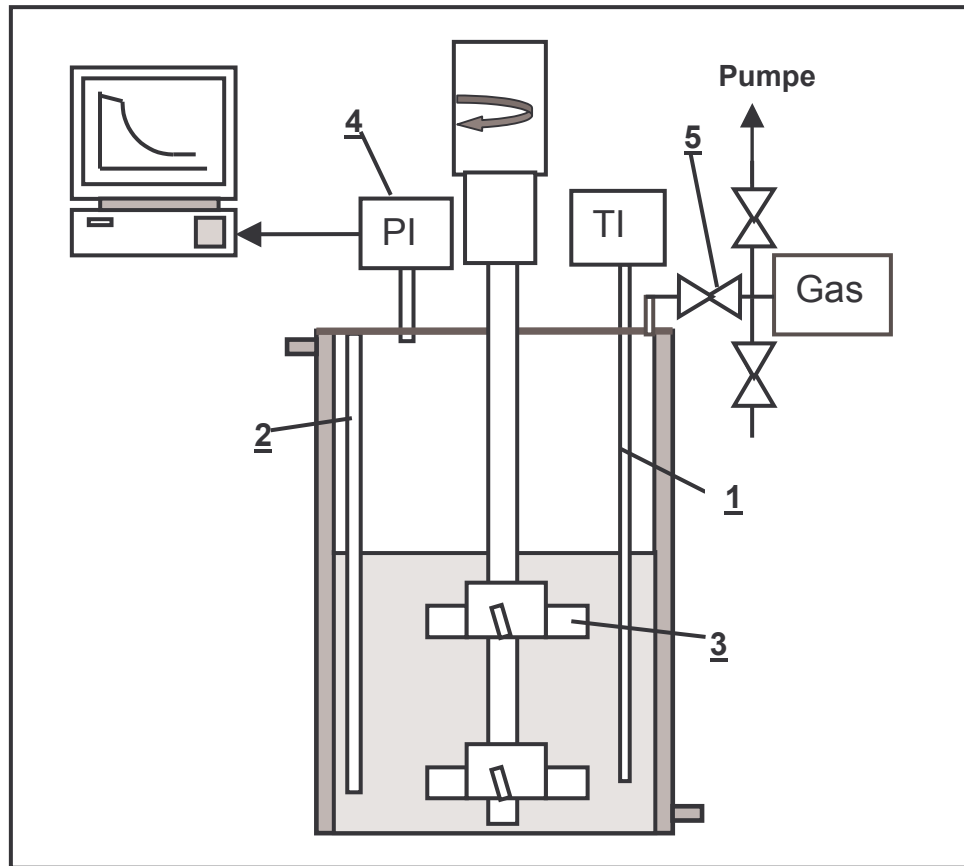


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung.

- 1: Pt100-Widerstandsthermometer; 2: Tauchrohr; 3: Schrägblattrührer;
4: Druckmessumformer; 5: Gaseinlasshahn

3.3 Physikalische Gasabsorptionsmessungen

Nach der Zugabe der Flüssigkeit in den Reaktor wurde zunächst die Evakuierung (bei 20 °C betrug der Druck dabei 10 bis 20 kPa) der wässrigen Lösung bei eingeschaltetem Rührer vorgenommen. Die dabei verdunstende Flüssigkeitsmenge war stets vernachlässigbar. Nach der Temperierung der Flüssigkeit erfolgte bei ausgeschaltetem Rührer das Einleiten des Gases. Nach Schließen des Hahnes (5) wurde der zeitliche Druckverlauf über den PC registriert. Zunächst wird die Temperierung der Gasphase bei stehendem Rührer abgewartet. In geringem Maße findet dabei bereits eine Absorption statt. Aus diesem Teil der Kurve lässt sich durch lineare Extrapolation der Anfangsdruck p_i ermitteln. Die Einstellung des End- oder Gleichgewichtsdruckes p_f kann gegebenenfalls durch Einstellen höherer

Rührgeschwindigkeiten beschleunigt werden. Der Gleichgewichtsdruck wurde aber stets bei dem während der Stoffübergangsmessung vorliegenden hydrodynamischen Zustand der Flüssigphase ermittelt. Die Ermittlung des Gleichgewichtsdruckes ist unumgänglich, um die Triebkraft für den beobachteten Stofffluss zu erhalten. Die Auswertung des zeitlichen Druckverlaufs erfolgte nach der von Albal et al. (1983) für die isochore Messtechnik angegebenen Beziehung:

$$\ln(p - p_f) = -\frac{p_i}{p_f} \cdot k_L a \cdot t + C \quad (3.1)$$

Darin entspricht p dem aktuellen Druck zum Zeitpunkt t . In Abbildung 3.2 ist ein Beispiel für den zeitlichen Druckverlauf bei der physikalischen Gasabsorptionsmessung dargestellt. Sofern der Anfangsdruck p_i (je nach der Löslichkeit des Gases zwischen 0,1 - 1 MPa) und der Enddruck p_f bekannt sind, erhält man bei einer Auswertung nach Gl. 3.1 eine Gerade, aus deren Steigung das Produkt $k_L a$ („volumenbezogener flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient“) ermittelt werden kann. Der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient wurde stets auf das Volumen der Flüssigphase (V_L) bezogen. Bei einer ebenen Phasengrenze ist die Stoffaustauschfläche A aus der Reaktorgeometrie bekannt. Über das Volumen der flüssigen Phase kann die spezifische Phasengrenzfläche $a = A/V_L$ ermittelt werden und damit der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient k_L . Der relative Fehler bei der Ermittlung der Stoffübergangskoeffizienten betrug in einem hinreichend sauberen System im Allgemeinen weniger als $\pm 5 \%$ und war in erster Linie von der Löslichkeit des Gases abhängig.

Die bei der physikalischen Absorption von Gasen durch Feststoffpulver hervorgerufene Erhöhung „ E_{phys} “ stellt den folgenden Quotienten dar:

$$"E_{phys}" = \frac{k_L(gls)}{k_L(gl)} \quad (3.2)$$

$k_L(gls)$: Stoffübergangskoeffizient in der Suspension

$k_L(gl)$: Stoffübergangskoeffizient im gas/flüssig-System

Die Aufnahmekapazität der Feststoffpulver für die gasförmige Komponente kann aus der Differenz der Druckabnahmen $\Delta(p_i - p_f)$ abgeschätzt werden. Eine signifikante zusätzliche Druckabnahme konnte generell nur bei höheren Feststoffkonzentrationen beobachtet werden. Um das gleiche Absorptionsvolumen bei diesen Messungen zu

gewährleisten, wurde bei der Herstellung der Suspension das Volumen der Flüssigkeit um das Feststoffvolumen ($\approx 3 \text{ cm}^3$ bei $c_s = 20 \text{ kg/m}^3$) verringert. Bei der Ermittlung der Druckabnahme wurde die Lösung bei einem am Vakuum Controller eingestellten Druck (10 kPa bei $\vartheta = 20 \text{ °C}$) solange gerührt, bis über den Zeitraum von einer Minute keine Druckzunahme mehr registriert werden konnte.

Auf eine besondere Sorgfalt bei der Durchführung von Absorptionsexperimenten wurde in Untersuchungen zum Stoffübergang in gas/flüssig/fest-Systemen nicht ausdrücklich hingewiesen, so dass störende Verunreinigungen anthropogenen Ursprungs sein könnten. Aus diesem Grund soll in dieser Arbeit auch der „direkte“ und „indirekte“ Einfluss des Experimentators auf die Messergebnisse erfasst werden. Eine direkte Kontaminierung der Versuchsanordnung kann durch den Kontakt des Rührers mit den Fingerspitzen hervorgerufen werden. Eine „unbewusste“ oder indirekte Kontaminierung setzt bei der Lagerung der Apparatur an der Raumluft ein (für 24 h). Zum Vergleich wurde die Kontaminierung mit einem Spülmittel („Palmolive“) herangezogen.

Abb. 3.2: Beispiel eines zeitlichen Druckverlaufs unter isochoren und isothermen Bedingungen bei der physikalischen Absorption von Gasen ($\text{CO}_2/\text{Wasser}$).

3.4 Chemische Absorption von CO₂

Zur Untersuchung des Stoffübergangsverhaltens von Suspensionen wurden auch Messungen durchgeführt, in denen beim Phasenübergang eine chemische Umwandlung stattfindet. Hierzu wurden als Absorptionsmittel Lösungen von Monoethanolamin (MEA) oder Natriumhydroxid eingesetzt ($V_L = 332 \text{ ml}$). Bei diesen Messungen wurde aus dem zeitlichen Druckverlauf unter isochoren und isothermen Bedingungen zum Vergleich die Absorptionsrate in Form des Differenzenquotienten ($r = \Delta p / \Delta t$) bei $p = 48 \text{ kPa}$ herangezogen. Ein Beispiel eines zeitlichen Druckverlaufs bei der chemischen Absorption des Kohlendioxids ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

Die bei der chemischen Absorption von Kohlendioxid durch Feststoffpulver hervorgerufene Absorptionserhöhung „ E_{ch} “ stellt den folgenden Quotienten dar:

$$"E_{ch}" = \frac{j(gls)}{j(gl)} \quad (3.3)$$

$j(gls)$: Stoffübergangsrate in der Suspension; $j(gl)$: Stoffübergangsrate im gas/flüssig-System

Abb. 3.3: Beispiel eines zeitlichen Druckverlaufs bei der chemischen Absorption von CO₂ in Lösungen von MEA.

Der relative Fehler bei der Ermittlung von Kohlendioxid-Absorptionsraten betrug in einem hinreichend sauberen System weniger als $\pm 5\%$.

3.5 Chemische Modifizierung von Feststoffoberflächen

Zur Überprüfung eines etwaigen Einflusses der Oberflächenpolarität des Feststoffs auf die Gasabsorptionsgeschwindigkeit wurden die Feststoffpulver mit Trichlorsilanen modifiziert. Die Hydrophobierung erfolgte durch die Abscheidung des Modifizierungsreagenzes aus der Gasphase. Diese Methode wurde der Adsorption aus der Flüssigphase vorgezogen, um einerseits eine Abscheidung von bereits polymerisierten Silanen und Verunreinigungen zu vermeiden und andererseits auch stabilere Filme zu erhalten (Pluedemann 1982; Malmqvist und Olofsson 1989; Tripp und Hair 1993). Hierzu wurde im Falle des Aluminiumoxids das Feststoffpulver zunächst gereinigt, indem es mit Lösungen von $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ behandelt wurde. Anschließend wurde das Feststoffpulver mit Ethanol und Dichlormethan gespült. Die Trocknung des Feststoffs erfolgte im Ölpumpenvakuum bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ (30 min). Im Anschluss an die Trocknung wurde das Trichlorsilan in

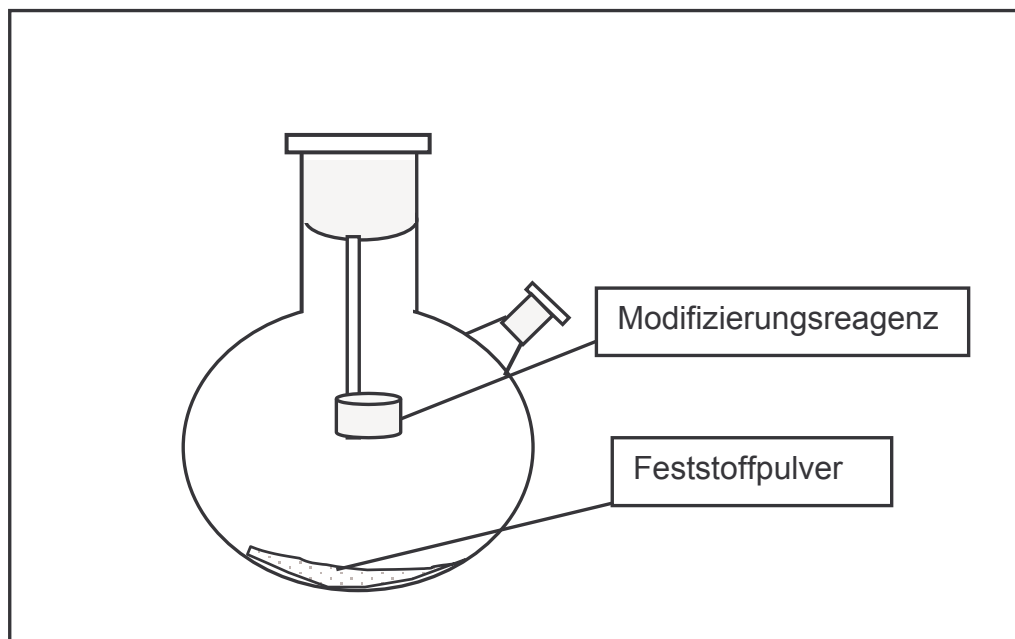


Abb. 3.4: Modifizierung von Feststoffpulvern durch Adsorption des Reagenzes aus der Gasphase in einem Rundkolben.

Stickstoffatmosphäre und Stickstoffgegenstrom bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C mit einer Eppendorfpipette hinzugegeben. Bei den Edelmetallträgerkatalysatoren Pd/Al₂O₃ wurden die Feststoffe vor der Beschichtung nicht gereinigt. Der Grad der Hydrophobierung lässt sich über die Temperatur, die Reaktionsdauer und die Menge des Silans steuern. Zum Mechanismus der Reaktion siehe u. a. Hertl (1968a und b). Im Idealfall kann das Trichlorsilan direkt mit den Hydroxylgruppen des Feststoffs unter Freisetzung von Chlorwasserstoff reagieren:



4 Ergebnisse zur physikalischen Absorption von Gasen in Wasser

Im Folgenden werden eigene Ergebnisse zur physikalischen Absorption von Gasen in Wasser dargestellt. Der Eintrag von Gasblasen erfolgt bei Verwendung des Schrägblattrührers erst ab einer Rührgeschwindigkeit von > 600 U/min. Eine planare Phasengrenze ist bei einer Rührgeschwindigkeit von ≤ 200 U/min gewährleistet. Wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, wurde bei den Absorptionsmessungen als Gas Sauerstoff eingesetzt ($p(\text{O}_2) \approx 1$ MPa).

4.1 Einfluss von pulverförmiger Aktivkohle auf die physikalische Absorption

Für die Durchführung der folgenden Experimente ist der Reaktor zuvor der Raumluft ausgesetzt worden. Nach dreimaligem Spülen mit doppeltdestilliertem Wasser oder Leitungswasser wurde zunächst im feststofffreien Referenzsystem der Stoffübergangskoeffizient k_L bei 200 U/min bestimmt. Um den Einfluss des Aktivkohlepulvers zu erfassen, wurde die entsprechende Menge an Aktivkohlepulver (Riedel-de Haën) schrittweise der Referenzlösung hinzugegeben und nach dem Entgasen (bei einer Drehzahl von 1000 U/min) der Stoffübergangskoeffizient erneut bestimmt.

Bei einer solchen Vorgehensweise kann eine Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Feststoffkonzentration, wie sie in Abbildung 4.1 dargestellt ist, festgestellt werden. Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich auch für andere Rührerdrehzahlen (30 U/min, 400 U/min, 500 U/min) und bei einer Variation der Temperatur. Diese Ergebnisse sind hier nicht abgebildet. Auch beim Wechsel der Gasart (H_2 , N_2 , CO_2) kann ein solcher Verlauf beobachtet werden. Die Existenz der ungewöhnlichen Absorptionserhöhung kann bei dieser Versuchsdurchführung bestätigt werden. Zur detaillierten Durchführung der Absorptionsmessungen finden sich in den betreffenden Publikationen wenige Hinweise. Lediglich bei Beenackers und van Swaaij (1993) wird für die Beobachtung des Absorptionsphänomens eine solche Vorgehensweise vorgeschlagen (ohne einen *ausdrücklichen* Hinweis, dass eine gründliche Reinigung der Messapparatur zuvor durchgeführt worden ist).

Aus der gesamten Druckabnahme $p_i - p_f$ konnte mit dem hier verwendeten Drucksensor keine signifikante Zunahme der Absorptionskapazität bei der Konzentration $c_S^* = 0,5 \text{ kg/m}^3$ (s. Abbildung 4.1) gegenüber reinem Wasser festgestellt werden. Die Druckdifferenzen konnten im Falle von Sauerstoff auf $\pm 1 \%$ genau bestimmt werden. Auch dieses Ergebnis steht nicht in Widerspruch zu den Ergebnissen anderer Autoren. Das Aufnahmevermögen der Aktivkohle kann zwar bis zu einem Faktor 10 größer sein als die Absorptionskapazität des Wassers (Quicker 1983), jedoch muss berücksichtigt werden, dass eine äußerst niedrige Aktivkohlekonzentration vorliegt. Je nach Aktivkohlekonzentration erhöht sich die Aufnahmekapazität in der Suspension daher lediglich um $0,1 - 2 \%$ gegenüber dem feststofffreien System. Anhand eines solchen experimentellen Befundes sahen dennoch einige Autoren ein eindeutiges Indiz für eine physikalische Absorptionsbeschleunigung durch einen „Shuttle-Mechanismus“. Dabei hoben die Autoren stets die „große“ Adsorptionskapazität der Aktivkohle hervor.

Nach der schrittweisen Zugabe der Aktivkohle wurde die Suspension bei der Aktivkohlekonzentration $c_S = 2 \text{ kg/m}^3$ über einen langen Zeitraum ($\geq 1 \text{ h}$) gerührt.

Abb. 4.1: Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten k_L in Abhängigkeit von der Aktivkohlekonzentration bei der physikalischen Absorption von Sauerstoff in Wasser (Rührgeschwindigkeit 200 U/min , $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Anschließend wurde die Apparatur dreimal mit Wasser gespült (bei der Rührgeschwindigkeit von 200 U/min führte die Verwendung von Leitungswasser anstelle von doppeltdestilliertem Wasser zu übereinstimmenden Ergebnissen). Bei diesem Vorgang wurde jeglicher Kontakt mit der Messapparatur vermieden. Bei einer erneuten Absorptionsmessung unter „identischen“ Bedingungen konnte im gas/flüssig-System noch immer der Maximalwert von k_L festgestellt werden. Die schrittweise Zugabe von Aktivkohlepulver zu dieser Referenzlösung führt zu keiner weiteren Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten über den Maximalwert hinaus (Abbildung 4.2). Wir können damit festhalten, dass bei der physikalischen Absorption von Gasen in Wasser ein Maximalwert existiert, der durch die Zugabe von Aktivkohlepulver erzielt werden kann. Ein etwaiger Zusammenhang zwischen den bei einer solchen Versuchsdurchführung im Reaktor verbleibenden und an der Reaktorwand fixierten Partikeln (wenige mg) und der beobachteten Absorptionserhöhung „ E_{phys} “ wird im Folgenden noch zu klären sein. Dass auch von sehr geringen Aktivkohlemengen die Absorptionsrate beeinflusst werden kann, zeigen die Ergebnisse von Tinge und Drinkenburg (1992) (s. Tab. 2.1).

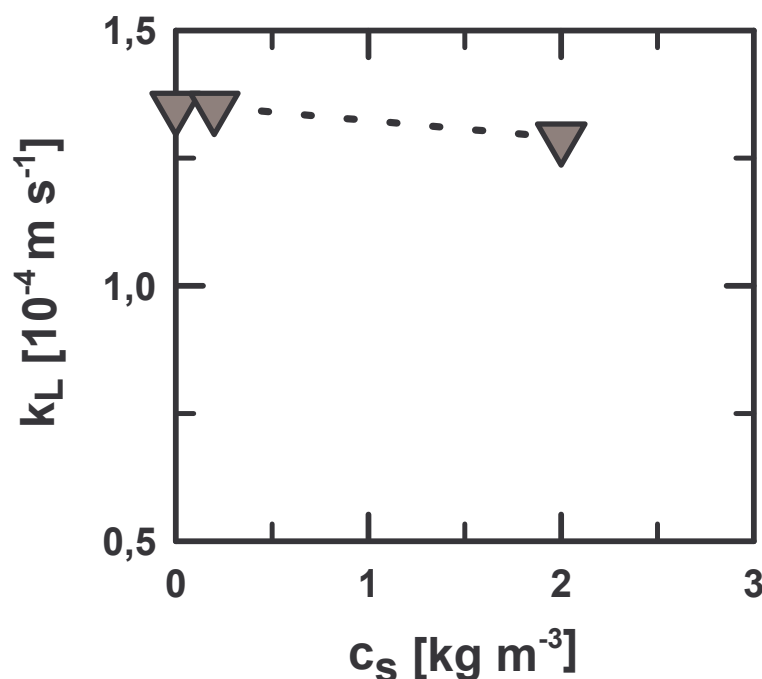


Abb. 4.2: Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten k_L in Abhängigkeit von der AktivkohleKonzentration nach dem Spülen des Reaktors (Rührgeschwindigkeit = 200 U/min, $\vartheta = 20$ °C).

Wurde der Versuch unternommen die restlichen an der Reaktorwand und am Rührer haftenden Partikel zu entfernen, konnte mit jedem „Reinigungsschritt“ eine stetige Abnahme des Stoffübergangskoeffizienten k_L beobachtet werden. Mit abnehmender Rührgeschwindigkeit reagiert der Stoffübergangskoeffizient dabei zunehmend empfindlicher auf die „Reinigung“ des Reaktors.

4.2 Einfluss von Graphit auf die physikalische Absorption

Zur weiteren Klärung des Absorptionsphänomens „ E_{phys} “ wurde ein direkter Vergleich mit einem hydrophoben Pulver vorgenommen werden, das sich durch eine wesentlich niedrigere Adsorptionskapazität für die übergehende Komponente auszeichnet. Hierzu empfiehlt sich Graphitpulver, welches unporös ist und damit praktisch ausschließlich über eine äußere Oberfläche verfügt. Die Wiederholung der in Kap. 4.1 durchgeführten Messungen mit Graphitpulver anstelle von Aktivkohlepulver liefert einen ähnlichen Verlauf für den Stoffübergangskoeffizienten k_L . Der Maximalwert des Stoffübergangskoeffizienten in der Graphitsuspension entspricht hierbei dem Wert, der in Gegenwart von Aktivkohlepulver erhalten wird. Es sei noch erwähnt, dass dieser Wert auch in einer Suspension aus Aktivkohle und Graphit beobachtet werden konnte. Bei Wiederholungsmessungen mit Graphit konnte gelegentlich auch ein niedrigerer Wert von k_L bei einer Feststoffkonzentration von 2 kg/m^3 bestimmt werden. Durch einen Blick in den Reaktor lies sich feststellen, dass in diesen Fällen die Wasseroberfläche durch eine merkliche Anzahl von Partikeln bedeckt war.

Bei einer genaueren Betrachtung des Verlaufs der Absorptionsrate lässt sich erkennen, dass durch die schrittweise Zugabe des Graphitpulvers der Maximalwert des Stoffübergangskoeffizienten bei einer niedrigeren Feststoffkonzentrationen erzielt werden kann. Das hier verwendete Graphitpulver weist laut Herstellerangaben eine enge Partikelgrößenverteilung im Bereich von 1 bis $2 \mu\text{m}$ auf.

Abb. 4.3: Einfluss von Graphit (1 - 2 μm) auf den Stoffübergangskoeffizienten k_L im System O_2/Wasser . Es wird auch hier nach dem Spülen eine Verschiebung der Feststoffkonzentration c_S^* beobachtet (Rührgeschwindigkeit = 200 U/min, $\vartheta = 20^\circ\text{C}$).

Nach dem Spülen des Reaktors mit Leitungswasser oder doppeltdestilliertem Wasser und erneuter Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten kann hier häufig eine weitere Parallele zum System Wasser/ O_2 /AK festgestellt werden, nämlich eine Unabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Feststoffkonzentration. Der Stoffübergangskoeffizient bleibt nach dem Spülen wieder beim Maximalwert oder es tritt zumindest eine Verschiebung der Konzentration c_S^* zu niedrigeren Werten auf (Abbildung 4.3). Die Reinigung des Reaktorinneren von den verbliebenen fixierten Partikeln ist auch hier mit einer stetigen Abnahme des Stoffübergangskoeffizienten verbunden. Dabei kann auch der Referenzwert unterschritten werden. Bei der Überprüfung der Absorptionskapazität der Graphitsuspension konnte selbst bei einer sehr hohen Feststoffkonzentration ($c_S = 20 \text{ kg/m}^3$) gegenüber reinem Wasser kein signifikant höheres Aufnahmevermögen für Sauerstoff festgestellt werden.

Wir können damit festhalten, dass in der Versuchsanordnung unter scheinbar identischen Bedingungen durch poröse sowie unporöse hydrophobe Feststoffpulver unterschiedliche Kurvenverläufe für „ E_{phys} “ = $f(c_S)$ realisiert werden können. Ab der Konzentration c_S^* bleibt die Absorptionserhöhung konstant. Die große Schwankung

von c_s^* im gleichen gas/flüssig/fest-System wird durch bereits publizierte Untersuchungen bestätigt (s. Tabelle 2.1, Kap. 2.2.2).

In früheren Untersuchungen zum betrachteten Absorptionsphänomen blieb eine Ausweitung der Experimente auf Graphit aus. Zum Vergleich wurde lediglich der Einfluss hydrophiler Feststoffpulver wie Kieselgur, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder Quarz herangezogen (Quicker 1983).

4.3 Einfluss von Aktivkohle bei Verwendung des Zylinder-Rührers

Für weitere Untersuchungen zum Stoffübergangsphänomen wurde der Schrägblattrührer durch den Zylinder-Rührer ersetzt. Dieser Rührer bewirkt praktisch ausschließlich eine Rotation der Flüssigkeit. Im Vergleich zum Schrägblattrührer bleibt eine intensive axiale Vermischung der Flüssigkeit weitgehend aus, so dass in diesen Messungen das gas/flüssig-System eine wesentlich langlebigere Phasengrenzfläche aufweist.

Nach dem Spülen der Apparatur mit doppeltdestilliertem Wasser oder Leitungswasser wurden zunächst im feststofffreien System Absorptionsmessungen bei vier Rührgeschwindigkeiten durchgeführt. Anschließend wurde durch Zugabe von Aktivkohlepulver eine Suspension mit einer Feststoffkonzentration $c_s = 2 \text{ kg/m}^3$ hergestellt und die Veränderung von k_L bestimmt. Bei einer solchen Versuchsdurchführung konnte eine Erhöhung der Stoffübergangskoeffizienten um den Faktor 4 beobachtet werden (Abbildung 4.4). Nach dem Spülen des Reaktors (drei mal jeweils für eine Minute bei 1000 U/min) mit der Flüssigkeitsmenge V_L wurde überprüft, ob ein Rückgang der Stoffübergangskoeffizienten auf die Referenzwerte stattfindet. Eine Abnahme von k_L kann jedoch auch mit dieser Versuchsanordnung nicht festgestellt werden (Abbildung 4.4). Die im Reaktor verbliebenen Aktivkohlepartikel haften praktisch ausschließlich an der Reaktorwand (und sollten folglich zu keinem zusätzlichen Stofftransport der gasförmigen Komponente nach einem „Shuttle-Mechanismus“ beitragen). Der Versuch diese fixierten Aktivkohlepartikel zu entfernen führt zu einer geringen Abnahme der Stoffübergangskoeffizienten (Abbildung 4.4).

Die beim Schrägblattrührer beobachtete Hysterese bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Feststoffkonzentration tritt damit auch bei Verwendung des Zylinder-Rührers auf. Eine zusätzliche Kontaminationsquelle kann bei diesen Messungen das Material des Zylinders (Plexiglas) darstellen. Diese Kontaminationsquelle, das wird sich in Kap. 4.6 zeigen, ist jedoch unbedeutend.

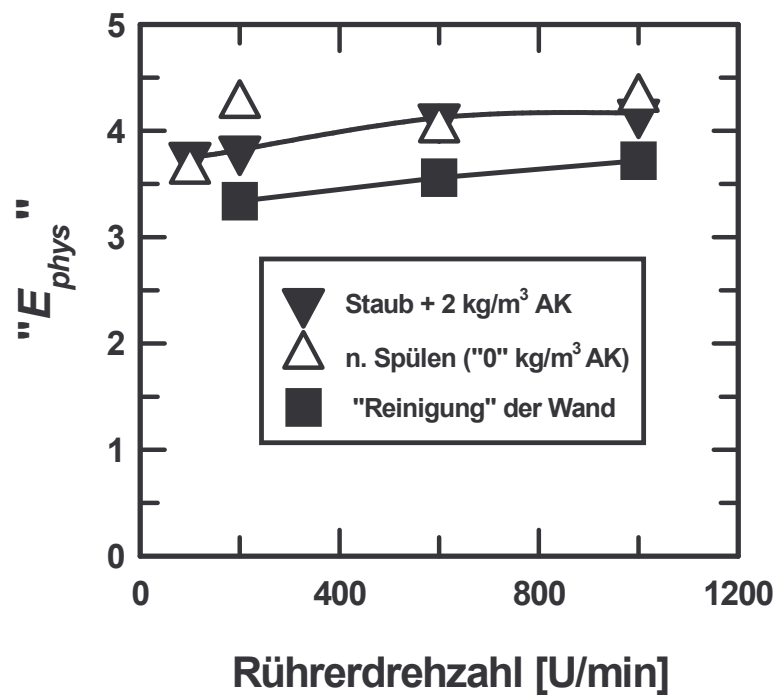


Abb. 4.4: Einfluss des Aktivkohlepulvers auf die physikalische Absorption von Sauerstoff bei Verwendung des Zylinder-Rührers ($\vartheta = 20\text{ °C}$).

4.4 Reproduzierbarkeit von k_L bei Verwendung des Zylinder-Rührers

Zur Klärung des Absorptionsphänomens wurde die Reproduzierbarkeit und zeitliche Konstanz der Stoffübergangskoeffizienten in der Messapparatur überprüft. Generell kann beobachtet werden, dass durch einfaches Spülen der Messapparatur noch keine auffällige Veränderung von k_L verzeichnet werden kann. Bei dreifachem Spülen und der darauf schnell anschließenden Absorptionsmessungen in der 4. Flüssigkeit kann allerdings ein langsamer und stetiger Anstieg des Stoffübergangskoeffizienten verzeichnet werden (Abbildung 4.5). Das Spülen umfasst hier das Rühren bei 1000 U/min für eine Minute nach der Zugabe des Wassers (Leitungswasser oder doppeltdestilliertes Wasser, $V_L = 300$ ml). Der Zeitraum zwischen den einzelnen Messungen in Abbildung 4.5 beträgt ca. 25 min. Die Reproduzierbarkeit des Stoffübergangskoeffizienten ist somit in einer der Raumluft ausgesetzten Apparatur nicht gegeben. Der Maximalwert ($1,55 \cdot 10^{-4}$ m/s), der in Anwesenheit des Aktivkohlepulvers beobachtet werden kann, wird selbst nach dem vierundzwanzigsten Austausch der wässrigen Phase (Messung 6 in Abbildung 4.5) nicht erreicht.

In der 24. Flüssigkeit wurde die zeitliche Stabilität des Stoffübergangskoeffizienten anhand von Wiederholungsmessungen überprüft. Aus der Abbildung 4.6 (hier entspricht Messung 1 der 1. Wiederholungsmessung usw.) geht hervor, dass eine kontinuierliche Abnahme des Stoffübergangskoeffizienten k_L stattfindet, die sich auch schon während der Messung in einer geringfügigen Abnahme von k_L um ca. 10 % bemerkbar macht, d. h. bei der Auswertung der Absorptionsmessung nach Gl. 3.1 erhält man als Steigung keine Gerade. Der Zeitabstand zwischen Wiederholungsmessungen beträgt ca. 25 min. Damit kann eine Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von Elstner (1978) zum gas/flüssig-Stoffübergang im zweiphasigen System festgestellt werden. Die Zeitabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten kann als ein deutliches Indiz dafür angesehen werden, dass selbst in dem häufig gespülten Reaktor noch in ausreichender Menge oberflächenaktive Substanzen vorhanden sind, um bei einer solchen Versuchsanordnung eine (u. U. sogar maximale) Stoffübergangshemmung zu bewirken. Auch das Ausmaß der Absorptionsreduktion stützt diese Interpretation. Die beiden Extremwerte von k_L unterscheiden sich nämlich um den Faktor 5.

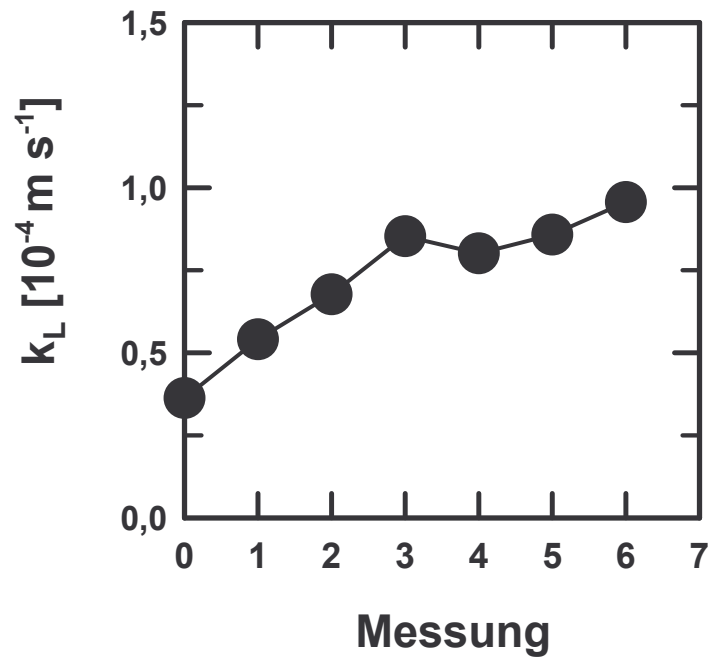


Abb. 4.5: Zunahme des Stoffübergangskoeffizienten k_L (dreifacher Austausch der wässrigen Phase und schnell anschließende Absorptionsmessung in der 4. Flüssigkeit, Rührgeschwindigkeit = 1000 U/min, $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Abb. 4.6: Abnahme des Stoffübergangskoeffizienten k_L bei Wiederholungsmessungen (Rührgeschwindigkeit = 1000 U/min, $\vartheta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Eine zeitliche Konstanz des Stoffübergangskoeffizienten k_L ist bei diesen Experimenten nur gegeben, wenn der Minimalwert erreicht ist.

4.5 Reproduzierbarkeit von k_L bei Verwendung des Schrägblattrührers

Das Verhalten des Stoffübergangskoeffizienten gegenüber intensiven Spülvorgängen wurde auch für den Schrägblattrührer untersucht. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 4.7 abgebildet (Durchführung der Versuche wie in Kap. 4.4). Aus dieser Abbildung geht hervor, dass auch beim Schrägblattrührer die Referenzwerte bei einem an der Raumluft aufbewahrten Reaktor nach häufigem Austausch der flüssigen Phase nicht „stabil“ sind, obwohl hier „identische“ Bedingungen vorzuliegen scheinen. Auch hier nähert sich k_L langsam dem Maximalwert. Allerdings konnte bei Wiederholungsmessungen kein auffälliges zeitabhängiges Verhalten des Stoffübergangskoeffizienten festgestellt werden. In der Abbildung 4.8 ist für zwei verschiedene Ausgangswerte der zeitliche Verlauf der k_L -Werte dargestellt. Die einzelnen Absorptionsmessungen zur Ermittlung von k_L wurden über einen Zeitraum von ca. 15 bis 20 Minuten durchgeführt. Zwischen den Messungen wurde zum Entgasen die Rührerdrehzahl auf 1000 U/min erhöht, und somit eine starke Turbulenz an der Phasengrenze erzeugt. Da etwaige vorhandene Verunreinigungen bei diesen Experimenten offensichtlich aus der Messapparatur stammen, könnte die ausbleibende Zeitabhängigkeit bei diesen Messungen eventuell mit der intensiven axialen Strömung und Erneuerung der Wasseroberfläche erklärt werden. Damit könnte eine Adsorption (Akkumulation) der Amphiphile an der gas/flüssig-Grenzfläche verhindert oder verzögert sein. Detailliertere Überlegungen zur Kinetik der Adsorption der Amphiphile (Addison und Hutchinson 1949a und b) sind nicht möglich, da die Zusammensetzung und Menge der Verunreinigungen nicht abgeschätzt werden kann.

Abb. 4.7: Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten k_L bei häufigem Austausch der flüssigen Phase bei der Absorption von Sauerstoff in Wasser (Leitungswasser oder doppeltdestilliertes Wasser, Rührgeschwindigkeit = 200 U/min, $\vartheta = 20\text{ °C}$).

Abb. 4.8: Zeitlicher Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten bei Wiederholungsmessungen für zwei unterschiedliche Ausgangswerte von k_L (Rührgeschwindigkeit = 200 U/min, $\vartheta = 20\text{ °C}$).

4.6 Gasabsorptionsverhalten nach der Reinigung der Apparatur

Mit den folgenden Experimenten soll überprüft werden, ob ein direkter Zusammenhang zwischen den in Kap. 4.4 und 4.5 beobachteten Phänomenen im gas/flüssig-System und der Absorptionserhöhung durch Feststoffpulver vorliegt. Der experimentelle Befund, dass in Anwesenheit des Feststoffpulvers keine Zeitabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten mehr vorliegt, stellt noch keinen hinreichenden Nachweis für einen „Reinigungseffekt“ dar. Mit einer wenn auch geringen Wahrscheinlichkeit könnte es sich um voneinander unabhängige Phänomene handeln. Zur Überprüfung des Zusammenhangs erfolgte die Reinigung der Apparatur mit organischen Lösungsmitteln. Dazu wurde die Apparatur vor der Durchführung der Experimente jeweils dreimal mit Aceton und Ethanol für 8 h auf 100 °C erhitzt. Restliche Spuren der verwendeten Lösungsmittel wurden durch Evakuierung der Apparatur entfernt. Anschließend erfolgte noch eine Reinigung der Apparatur bei 140 °C mit doppeltdestilliertem Wasser für 8 h (dreimal). Die Leitung für die Gaszufuhr wurde dabei mit Wasserdampf gespült. Vor den Gaseinlasshahn wurde noch ein Aktivkohlefilter angebracht, um Kontaminationen aus der gasförmigen Phase zu eliminieren. Diese Kontaminationsquelle erwies sich bei diesen Messungen jedoch als unbedeutend. Nach der Reinigung der Apparatur wurden die Stoffübergangsmessungen aus Kap. 4.3 und 4.4 wiederholt. Zunächst wurde die Zeitabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten bei 1000 U/min überprüft (beim Zylinder-Rührer liegt auch bei dieser Rührerdrehzahl eine ebene Phasengrenze vor). Wie aus der Abbildung 4.9 hervorgeht, hat sich das Absorptionsverhalten des Referenzsystems nun deutlich verändert. Der Absolutwert von k_L im gas/flüssig-Referenzsystem entspricht nun dem Maximalwert, welcher vor der Behandlung der Apparatur nur in Anwesenheit von Aktivkohlepulver erzielt werden konnte. Bei Wiederholungsmessungen im gas/flüssig-System kann zudem bei dieser Drehzahl eine vergleichsweise marginale Abnahme des Stoffübergangskoeffizienten beobachtet werden.

Abb. 4.9: Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten k_L bei Wiederholungsmessungen nach der Behandlung der Apparatur mit organischen Lösungsmitteln (doppeltdestilliertes Wasser, Rührgeschwindigkeit = 1000 U/min, $\vartheta = 20\text{ °C}$).

Es sei noch hinzugefügt, dass die Zeitabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten bei einer Behandlung der Apparatur ausschließlich mit doppeltdestilliertem Wasser (auch bei höheren Temperaturen) nicht eliminiert werden konnte.

Der nun folgenden Zugabe von Aktivkohle zu dieser gas/flüssig-Referenzflüssigkeit kommt je nach Ausgang ein entscheidender Charakter zu. Um das Innere der Apparatur möglichst kurz der Raumluft auszusetzen, wurden nach der 6. Wiederholungsmessung bei 1000 U/min noch die Referenzwerte für die Rührgeschwindigkeiten 600, 200 und 100 U/min bestimmt. Mit Ausnahme der niedrigsten Rührgeschwindigkeit konnte auch bei den anderen Drehzahlen der Maximalwert des Stoffübergangskoeffizienten festgestellt werden, welcher zuvor nur in Anwesenheit des Aktivkohlepulvers beobachtet werden konnte. Die Zugabe des Aktivkohlepulvers ($c_S = 2\text{ kg/m}^3$) zu dieser Referenzlösung bewirkt keine Erhöhung über diese Maximalwerte hinaus (Abbildung 4.10). Eine größere Zunahme des Stoffübergangskoeffizienten findet nur bei der niedrigsten Rührgeschwindigkeit (100 U/min) statt. Auch diese liegt jedoch nur noch bei ca. 40 %. Zum Vergleich lag die Erhöhung vor der Behandlung bei ca. 270 % (s. Abbildung 4.4 in Kap. 4.3).

Abb. 4.10: Absorptionserhöhung durch Aktivkohlepulver in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit nach der Behandlung der Apparatur mit organischen Lösungsmitteln (Zylinder-Rührer, $\vartheta = 20\text{ °C}$).

Das Beschleunigungsphänomen lässt sich somit über einen weiten Turbulenzbereich, nämlich für k_L -Werte von $0,7 \cdot 10^{-4}\text{ m/s}$ bis $1,5 \cdot 10^{-4}\text{ m/s}$, durch eine Reinigung der Apparatur mit organischen Lösungsmitteln eliminieren.

Nach dem dreifachem Spülen mit dem Flüssigkeitsvolumen V_L wurden bei den anschließenden Absorptionsexperimenten bei allen Rührgeschwindigkeiten die Maximalwerte der Stoffübergangskoeffizienten erhalten. Diese experimentellen Ergebnisse können als ein hinreichender Beweis dafür angesehen werden, dass die physikalische Absorptionserhöhung, welche durch hydrophobe Feststoffpulver hervorgerufen wird, nur eine Folge der Adsorption der in geringen Mengen im Reaktor befindlichen Verunreinigungen sein kann. Die Zugabe von Aktivkohlepulver zu einem hinreichend sauberen gas/flüssig-Referenzsystem hat somit den Charakter eines „experimentum crucis“. Selbst durch hochporöse Adsorbentien wie Aktivkohlen findet an einer sauberen Phasengrenze keine signifikante Absorptionserhöhung statt. Die vorgeschlagenen Erklärungsmodelle, die auf einer Wechselwirkung zwischen dem Feststoff und der übergehenden Komponente basieren, sind damit als Fehldeutungen anzusehen. Selbst wenn unwahrscheinliche Phänomene wie die

Attraktion suspendierter Aktivkohlepartikel an die Gas/Wasser-Grenzfläche oder die Attraktion von Gasmolekülen durch die in der flüssigen Phase befindlichen oder an der Innenwand des Reaktors haftenden Partikel existieren sollten, tragen sie zu keiner Absorptionserhöhung bei (vgl. Kap. 4.1 - 4.3). Ferner kann auch ausgeschlossen werden, dass Substanzen, die eventuell die Absorptionsrate beeinflussen könnten, durch den Feststoff eingetragen werden.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass frühere Untersuchungen zu diesem Phänomen in einem ähnlichen Turbulenzbereich durchgeführt wurden ($k_L \approx 1,0 \cdot 10^{-4}$ m/s). Die noch verbleibende Erhöhung in Abbildung 4.10 bei der niedrigen Drehzahl kann damit erklärt werden, dass mit abnehmender Turbulenz auch die Empfindlichkeit des Stoffübergangs für einen bestimmten Bedeckungsgrad der Phasengrenze durch Amphiphile zunimmt. Für den Nachweis der Unabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Feststoffkonzentration bei niedrigen Rührgeschwindigkeiten sei auf Kap. 4.9 verwiesen.

Warum der Effekt nicht in anderen Lösungsmitteln wie z. B. Methanol beobachtet werden konnte, lässt sich damit erklären, dass ausgeprägte Oberflächenfilme auf die Wasseroberfläche beschränkt sind. Tinge (1987) argumentiert hier dagegen mit der niedrigeren Grenzflächenspannung des Methanols. Aufgrund der besseren Benetzbarkeit der Aktivkohle sei in diesem gas/flüssig/fest-System eine Akkumulation der Aktivkohlepartikel an der Phasengrenze nicht möglich.

4.7 Vergleich zwischen hydrophilen und hydrophoben Feststoffpulvern

Es konnte gezeigt werden, dass die physikalische Absorptionserhöhung „ E_{phys} “ mit einer großen Wahrscheinlichkeit direkt mit der Adsorption von Amphiphilen auf der Feststoffoberfläche verknüpft ist. Im Folgenden sollen weitere experimentelle Ergebnisse mit Feststoffpulvern vorgestellt werden, die diese Interpretation erhärten. Für die Durchführung der Absorptionsexperimente wurde der Schrägblattrührer verwendet.

4.7.1 Durch Staub kontaminierte Apparatur

Die Messapparatur wurde vor der Durchführung der folgenden Experimente, ähnlich wie bei den Messungen in den Kap. 4.1 - 4.5, der Raumluft ausgesetzt. Ein direkter Hautkontakt mit dem Inneren der Apparatur wurde vermieden. Zunächst soll ein Vergleich der bereits verwendeten Adsorbenzien mit Siliziumdioxidpulver erfolgen (BET-Oberfläche $600 \text{ m}^2/\text{g}$). Bei einem schwach kontaminierten Reaktor zeigt dieses hydrophile Feststoffpulver im Vergleich zu den beiden hydrophoben Feststoffpulvern keine „Aktivität“ bezüglich des Stoffübergangskoeffizienten. Die schrittweise Zugabe unter identischen Bedingungen und der daraus resultierende Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten k_L ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Ein solcher Verlauf für hydrophile Feststoffpulver ist auch von anderen Autoren beobachtet worden (Quicker 1983; Wimmers 1987; Vinke 1992). In Abbildung 4.12 ist der Einfluss der beiden Feststoffpulver in Abhängigkeit vom Turbulenzgrad (Rührgeschwindigkeit) dargestellt. Aufgrund dieser „Inaktivität“ wurden hydrophile Feststoffpulver in der Literatur häufig als „inert“ bezeichnet (Beenackers und van Swaaij 1993). Der beobachtete Rückgang von „ E_{phys} “ mit zunehmender Drehzahl und die parallel dazu stattfindende Abnahme der fiktiven Grenzschichtdicke δ_L verleitete viele Autoren zu der Annahme, diesen experimentellen Befund als eine Bestätigung für die aus der Filmtheorie abgeleiteten Stoffübergangsmodelle zu sehen (Vinke 1992; Tinge und Drinkenburg 1995). Von Vinke wurde die Abnahme der Absorptionserhöhung auf den kleineren Bedeckungsgrad α der Flüssigkeitsoberfläche zurückgeführt (vgl. Kap. 2.2.2).

Abb. 4.11: Einfluss von pulverförmiger Aktivkohle und Siliziumdioxid auf den Stoffübergangskoeffizienten k_L (Rührgeschwindigkeit = 200 U/min, $\vartheta = 20\text{ °C}$).

Abb. 4.12: Die relative Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten k_L in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl in der Siliziumdioxid- und Aktivkohlesuspension gegenüber dem feststofffreien System ($\vartheta = 20\text{ °C}$, Reaktorboden nicht isoliert).

Wird die Absorptionserhöhung „ E_{phys} “ als eine Folge der Adsorption von Verunreinigungen aufgefasst, sollten im gas/flüssig-Referenzsystem Absorptionsminderungen gegenüber der sauberen Phasengrenze auftreten. Die Größe $(1 - 1/„E_{phys}“)$ ist dann lediglich als ein Maß für diese Absorptionsminderung zu interpretieren. Die gas/flüssig-Referenzwerte aus Abbildung 4.12 wurden jeweils mit der selben Flüssigkeit bestimmt, so dass ein ähnlicher Kontaminationszustand der Phasengrenze während der Messungen vorliegen sollte. Darauf weist auch die Konstanz der Messwerte im zweiphasigen System bei der Verwendung des Schrägblattrührers hin (s. Kap. 4.5, Abbildung 4.8). Für einen gegebenen Kontaminationsgrad wird theoretisch eine Abnahme der Absorptionsreduktion mit zunehmender Intensität der Turbulenz erwartet (Davies 1972). Der Verlauf der „Absorptionserhöhung“ ist daher plausibel. Für eine etwas ausführlichere Behandlung der Absorptionsreduktion wird auf Kap. 4.10 verwiesen.

Nach der aufgestellten Hypothese erscheint es als plausibel, dass ähnlich wie Aktivkohle auch entsprechende Aktivkohleträgerkatalysatoren (z. B. Pd(10%)/AK) in der Lage sind, eine solche Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten hervorzurufen (Abbildung 4.13). Entsprechend zeigt ähnlich wie Aluminiumoxid auch das Pd(10%)/Al₂O₃ bei einer schwach kontaminierten Apparatur keinerlei „Aktivität“ hinsichtlich der Gasabsorptionsrate (gemessen wurde hier bis $c_s = 5 \text{ kg/m}^3$). Die Resultate anderer Autoren bezüglich der unmodifizierten Feststoffpulver können damit bestätigt werden (Vinke 1992; Wimmers 1987). Es sei vermerkt, dass die Adsorptionskapazität des Pd/Al₂O₃-Katalysators für die übergehende Komponente (H₂) etwas größer ist, als die des Pd(10%)/AK-Katalysators (Vinke 1992). Dennoch wurde ein solcher Widerspruch von den Autoren nicht als Anlass dazu benutzt, um die Argumentation auf der Basis der Adsorptionskapazität kritisch zu hinterfragen. Basierend auf der Oberflächenpolarität des Katalysatorträgers wurde stattdessen eine anomale oder „heterogene“ Verteilung der Partikel innerhalb der wässrigen Phase vorgeschlagen.

Zur Überprüfung eines etwaigen Einflusses der Oberflächenpolarität des Feststoffes wurden die Feststoffpulver mit verschiedenen Trichlorsilanen hydrophobiert. Beim modifizierten Aluminiumoxid konnte eine Absorptionserhöhung an einer planaren Phasengrenze nicht beobachtet werden.

Abb. 4.13: Einfluss von Edelmetallträgerkatalysatoren und geringfügig mit Octyltrichlorsilan hydrophobiertem Aluminiumoxid bei der physikalischen Absorption von H_2 in Wasser (Rührgeschwindigkeit = 400 U/min, V_L = 300 ml, ϑ = 20 °C).

In Abbildung 4.13 ist der Verlauf von k_L nach der Zugabe des hydrophobisierten Aluminiumoxids (3 μ l Octyltrichlorsilan pro g(Al_2O_3)) dargestellt. Der Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten stützt den bereits beim Graphit beobachteten Effekt, dass nämlich durch eine Bedeckung der Phasengrenzfläche eine Abnahme des Stoffübergangskoeffizienten hervorgerufen wird. Eine signifikante Veränderung der Affinität des Feststoffpulvers für störende Verunreinigungen findet bei einer geringfügigen Hydrophobierung nicht statt. Das kann aus der ausbleibenden Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten geschlossen werden. Als Ursache können hier der insgesamt niedrige Bedeckungsgrad der Aluminiumoxidoberfläche durch das Modifizierungsreagenz sowie die schwächeren hydrophoben Bindungskräfte zwischen den Kohlenwasserstoffresten (R = Octyl) und den Amphiphilen angeführt werden. Bei einer stärkeren Hydrophobierung war eine Suspendierung des Pulvers nicht möglich, so dass stets ein starker Abfall von k_L beobachtet wurde (nicht abgebildet).

Andere Modifizierungsreagenzien, wie z. B. Alkohole, wurden nicht eingesetzt, da sie keine ausreichend stabile Bindung mit der Feststoffoberfläche eingehen (Pesek und

Lin 1989; Gun'ko et al. 1997). Die Desorption des oberflächenaktiven Reagenzes würde durch Kontaminierung der Phasengrenze zu einer Minderung der gas/flüssig-Stoffübergangsrate führen. Warum Vinke (1992) bei Stoffübergangsuntersuchungen die Desorption der Laurinsäure vom Rh/Al₂O₃ Katalysator nicht weiter diskutiert, ist daher unverständlich. Vinke konnte bei der Hydrierung von Hydroxylamin allein durch eine Modifizierung des Rh(10%)/Al₂O₃ Trägerkatalysators mit Laurinsäure eine Absorptionsverstärkung um den Faktor 4 (!) beobachten. Diese Absorptionserhöhung wurde bei der niedrigsten Katalysatorkonzentration ($c_s = 0,1 \text{ kg/m}^3$) festgestellt. Mit zunehmender Katalysatorkonzentration nahm die Absorptionsverstärkung stark ab ($E(c_s=1,5 \text{ kg/m}^3) \approx 2$). Eine Interpretation dieses äußerst ungewöhnlichen experimentellen Befundes wurde von Vinke nicht vorgenommen.

Die Absorptionserhöhungen mit modifizierten Katalysatoren konnten nicht bestätigt werden. Um eine stabilere Bindung mit der Feststoffoberfläche zu gewährleisten, wurden auch hier Trichloralkylsilane eingesetzt (Ulman 1991). Untersuchungen mit diesen modifizierten Pd/Al₂O₃ Katalysatoren zeigten, dass der Kohlenwasserstoffrest in oxidativer Atmosphäre angegriffen wird. Eine ähnliche Empfindlichkeit zeigten auch die mit dem Polyfluoralkyltrichlorsilan beschichteten Katalysatoren (s. Kap. 3.5) bei der Hydrierung von Hydroxylamin (pH = 5).

Generell waren die Aluminiumoxidträgerkatalysatoren im Vergleich zum Aluminiumoxid mit zunehmendem Edelmetallanteil deutlich schlechter hydrophobisierbar. Eine Modifizierung des Benetzungsverhaltens war bei einem Edelmetallanteil von 10 % nicht mehr in einem nennenswerten Ausmaß möglich. Die von Vinke beschriebene Akkumulation an der Phasengrenze war daher nicht realisierbar.

4.7.2 Stärker kontaminierte Versuchsausrüstung

Bei den Kontaminierungen ist davon auszugehen, dass sie in erster Linie aus der Raumluft stammen und damit auch als eine „indirekte“ Kontaminierung durch den Experimentator aufgefasst werden können (s. Kap. 2.4). Im Folgenden soll untersucht werden, ob und in wieweit die verschiedenen Feststoffe zur Adsorption dieser Verunreinigungen geeignet sind. Zu diesem Zweck wurde der Autoklav mit

Hautfetten kontaminiert, indem die Rührer mit den Fingerspitzen berührt wurden. Anschließend wurde nach der Zugabe der Flüssigkeit der Stoffübergangskoeffizient im gas/flüssig-System bestimmt. Nach dieser Absorptionsmessung (Messung 0 in Abbildung 4.14) wurde anschließend das *gesamte* Feststoffpulver hinzugegeben und der zeitliche Verlauf der Stoffübergangskoeffizienten anhand von Wiederholungsmessungen verfolgt. Zwischen den einzelnen Absorptionsmessungen wurde die wässrige Lösung bei einem Druck < 20 kPa für zwei Minuten bei 1000 U/min entgast.

Aus den Ergebnissen in Abbildung 4.14 geht deutlich hervor, dass in Anwesenheit hydrophober Pulver - trotz der wesentlich niedrigeren Feststoffkonzentration - der Stoffübergangskoeffizient sich schnell dem Maximalwert nähert. Bei größeren Partikeln (Aktivkohlepulver, $d_p > 120 \mu\text{m}$) wird bei gleicher Feststoffkonzentration (in kg/m^3) eine wesentlich längere Zeit benötigt.

Abb. 4.14: Einfluss von hydrophoben und hydrophilen Feststoffpulvern auf den zeitlichen Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten (Rührgeschwindigkeit = 200 U/min, $\vartheta = 20^\circ\text{C}$). Alle Feststoffe wurden in Pulverform eingesetzt.

Auch das Schwefelpulver besteht aus etwas größeren Partikeln ($d_p > 50 \mu\text{m}$). Die Aktivkohlepulver verschiedener Hersteller (Fluka, Riedel-de Haën) zeigten generell kein Unterschied hinsichtlich des Maximalwerts von k_L . Der Maximalwert konnte ebenfalls in Anwesenheit von medizinischer Kohle beobachtet werden. An hydrophilen Feststoffen findet zum Vergleich eine ausgeprägte Adsorption der Verunreinigungen in wässriger Phase nicht statt, so dass in einer schwach kontaminierten Apparatur der Stoffübergangskoeffizient k_L durch die Feststoffzugabe nicht beeinflusst wird (vgl. Abbildungen 4.11 - 4.13). Dagegen kann selbst bei einer zusätzlichen Kontaminierung der Versuchsanlage durch Hautkontakt bei 20 °C eine ausreichende Reinigung der Wasseroberfläche bereits durch unporöses Graphit ($1 - 2 \mu\text{m}$) erzielt werden. Eine ähnliche Effizienz weist auch das Graphitmonofluorid ($\text{CF}_{0,8}$, $d_p = 1 - 2 \mu\text{m}$) auf, das aufgrund seines stark hydrophoben Charakters in einer noch geringeren Menge eingesetzt wurde (Abbildung 4.14). Eine gelegentlich etwas größer erscheinende Effizienz (in Form eines schnelleren Anstiegs von k_L) im Vergleich zu den anderen hydrophoben Feststoffen kann darauf zurückgeführt werden, dass dieses Pulver zum Anfang der Messungen einen intensiven Kontakt mit der Phasengrenze hat. Auch bei diesem Feststoff bewirken Partikel, die sich an der Phasengrenze befinden, stets eine Minderung des Stoffübergangskoeffizienten. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass bei einer Rührgeschwindigkeit von 200 U/min der durch eine vollständige Bedeckung der Phasengrenze mit $\text{CF}_{0,8}$ erzielbare Stoffübergangskoeffizient ($k_L \approx 5,0 \text{ bis } 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$) noch um den Faktor 2 größer ist, als der durch Amphiphile hervorgerufene Minimalwert von k_L ($k_L \approx 2,5 \text{ bis } 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$).

Die spez. Oberfläche der hydrophoben und unporösen Feststoffe Graphit und Graphitmonofluorid kann zu ca. $10 \text{ m}^2/\text{g}$ abgeschätzt werden. In einer Suspension ($V_L = 332 \text{ ml}$) mit der Feststoffkonzentration $0,2 \text{ kg/m}^3$ steht hier demzufolge eine flüssig/fest-Phasengrenzfläche von ca. $0,66 \text{ m}^2$ zur Verfügung. Demgegenüber beträgt die während der Messung zur Verfügung stehende gas/flüssig-Phasengrenzfläche lediglich $0,003 \text{ m}^2$. Wahrscheinlich findet eine monomolekulare Adsorption der Verunreinigungen an der Feststoffoberfläche statt. Bei einigen etwas hydrophileren Amphiphilen konnte aber auch eine Mehrschichtenadsorption in wässriger Phase nachgewiesen werden (Ossipow 1962). Zur Interpretation des zeitlichen Verlaufs der Absorptionsraten in Abbildung 4.14 muss die Kinetik der Adsorption der amphiphilen Verbindungen an der Feststoffoberfläche herangezogen

werden. So ist aus der Trinkwasseraufbereitung bekannt, dass bei sehr niedrigen Konzentrationen an Verunreinigungen der Stoffübergang an die äußere Oberfläche des Adsorbens den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt (Sontheimer et al. 1985). Es ist daher als eine Bestätigung des „Reinigungseffektes“ aufzufassen, wenn größere Partikel bei gleicher Feststoffkonzentration sowie Versuchsdurchführung zunehmend ineffizienter hinsichtlich der beobachteten Erhöhung „ E_{phys} “ erscheinen und die Erhöhung unabhängig von der Gesamtoberfläche des Feststoffpulvers ist. Die Ergebnisse früherer Untersuchungen haben eine beschränkte Aussagekraft, da die zeitliche Stabilität der Stoffübergangskoeffizienten in der Suspension nicht überprüft wurde.

Zum Verständnis des Phänomens sei weiterhin darauf hingewiesen, dass es sich bei den Verunreinigungen, wie z. B. langkettigen Triglyzeriden, um praktisch unlösliche Substanzen handelt (Small 1986). Die Löslichkeiten von solchen Substanzen sind einer genauen Messung nicht mehr zugänglich. So variieren im Falle von Cholesterin die experimentell ermittelten Werte um mehrere Größenordnungen. Man kann davon ausgehen, dass bei schwerlöslichen Amphiphilen eine Desorption von der Gas/Wasser-Grenzfläche erschwert ist. In diesem Fall hängt die Geschwindigkeit der Adsorption an den Feststoff (und damit indirekt der gemessene k_L -Wert) von der Intensität des Kontakts mit der Gas/Wasser-Grenzfläche ab. Bei der Adsorption von stark hydrophoben Verbindungen an einen bereits benetzten Feststoff könnte zudem das Zerreißen des Flüssigkeitsfilms an der Feststoffoberfläche die Adsorptionskinetik beeinflussen (Schulze 1984). An hydrophoben Feststoffoberflächen sind dünne Benetzungsfilme wesentlich instabiler.

Um in diesem Zusammenhang die Ineffizienz von Aktivkohlegranulaten ($d_p = 0,5 - 1$ mm) zu verdeutlichen, wurde eine Suspension mit einer Feststoffkonzentration $c_s = 5$ kg/m³ AK hergestellt. Anschließend wurde die Wasseroberfläche mit einem zuvor mit den Fingerspitzen kontaminierten Metalldraht in Kontakt gebracht. Bei einer Rührgeschwindigkeit von 200 U/min wurde der Stoffübergangskoeffizient nach 0 h, 5 h und 24 h bestimmt. Die Wahl der niedrigen Rührgeschwindigkeit verhindert hier einen Abrieb der Granulate. Aus der Konstanz von k_L in Abbildung 4.15 kann darauf geschlossen werden, dass bei einer solchen Versuchsdurchführung eine nennenswerte Eliminierung durch Adsorption der Amphiphile auf der Feststoffoberfläche auch nach 24 h nicht stattgefunden hat.

Abb. 4.15: Zeitlicher Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten k_L in einer Suspension von AK-Granulat ($c_S = 5 \text{ kg/m}^3$, Rührgeschwindigkeit = 200 U/min, $\vartheta = 20 \text{ °C}$).

4.8 Einfluss der Temperatur auf die Absorptionserhöhung

Zur weiteren Charakterisierung des Phänomens „ E_{phys} “ wurde die Temperaturabhängigkeit der Absorptionserhöhung herangezogen. Da in Rührzellen häufig unbewusst maximale Stoffübergangshemmungen beobachtet worden sind (Elstner 1978), dienten auch hier als Referenzwerte die durch Hautkontakt erzielten Stoffübergangskoeffizienten. Die Erhöhung „ E_{phys} “ gibt die relative Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff in Wasser in einer Aktivkohlesuspension mit der Feststoffkonzentration $c_S = 2 \text{ kg/m}^3$ an.

Abb. 4.16: Einfluss der Temperatur auf die Erhöhung „ E_{phys} “ durch Aktivkohle (2 kg/m^3) für verschiedene Rührgeschwindigkeiten des Schrägblattrührers.

Abb. 4.17: Die Erhöhung „ E_{phys} “ durch Aktivkohle (2 kg/m^3) bei stehendem Rührer in Abhängigkeit von der Temperatur (Reaktorboden isoliert).

Aus dem Verlauf der relativen Erhöhung „ E_{phys} “ für die Rührerdrehzahlen 200, 400 und 500 U/min geht eine Abnahme mit zunehmender Temperatur und Rührerdrehzahl hervor (Abbildung 4.16). Eine solche Abhängigkeit der Erhöhung „ E_{phys} “ stützt ebenfalls die Interpretation des Phänomens als „Reinigungseffekt“. Die Abnahme der Absorptionserhöhung durch Aktivkohlepulver mit zunehmender Temperatur wurde auch von anderen Autoren beobachtet (Pal et al. 1982). Ebenfalls bekannt ist der Rückgang der von oberflächenaktiven Substanzen ausgehenden Gasabsorptionshemmung in gas/flüssig-Systemen mit zunehmender Temperatur und Intensität der Turbulenz (Goodridge und Robb 1965; Davies 1972). Es sei hier noch hinzugefügt, dass selbst bei Temperaturen von $\geq 100\text{ °C}$ die Konvektionshemmung durch Amphiphile noch erhalten bleibt (Hickman und Torpey 1954; White 1976).

Einen S-förmigen Verlauf weisen die Erhöhungen „ E_{phys} “ bei stehendem Rührer auf (Abbildung 4.17). Zur Deutung des Verlaufs ist es hilfreich, die Intensität der Eigenkonvektion innerhalb der wässrigen Phase zu betrachten. Da die Apparatur nicht vollständig isoliert ist, besteht für die im Reaktor befindliche wässrige Phase grundsätzlich die Möglichkeit des Wärmeaustausches mit der Umgebung durch Wärmeleitung. Der Wärmeaustausch kann dabei in erster Linie über den Rührer und den Reaktorboden erfolgen. Die experimentellen Ergebnisse in Abbildung 4.17 wurden bei der zusätzlichen Isolierung des Reaktorbodens erhalten. Wenn diese Isolierung nicht vorgenommen wird, können andere Werte für „ E_{phys} “ bei stehendem Rührer beobachtet werden. Diese schwanken je nach Temperaturdifferenz zur umgebenden Raumluft. So kann die Absorptionsrate im nicht gerührten System bei 20 °C und nur geringen Temperaturdifferenzen zur Umgebung um den Faktor 5 nach einer Reinigung mit Aktivkohle ansteigen (s. Abbildung 4.12 in Kap. 4.7.1). In einem schwach kontaminierten System wird dagegen bei 20 °C (und generell auch bei den anderen Temperaturen) der Minimalwert ($k_{L,min}(20\text{ °C}) = 0,20 \cdot 10^{-5}\text{ m/s}$) beobachtet. Die z. T. erhebliche Minderung der Absorptionsrate bis zu einem Faktor 12 (Abbildung 4.17) kann auf die praktisch vollständige Unterdrückung der Grenzflächenkonvektion zurückgeführt werden (s. Abbildung 2.7, Kap. 2.3.3). Nach der Isolierung des Reaktorbodens und bei einer nahezu identischen Umgebungstemperatur werden bei 20 °C dagegen selbst bei stärkerer Kontamination der Wasseroberfläche nur noch marginale Unterschiede von ca. 5 bis 10 % festgestellt. In diesem Fall findet nämlich praktisch keine Eigenkonvektion in der flüssigen Phase statt, so dass auch die Zugabe der Aktivkohle nur noch eine

geringfügige Erhöhung zur Folge hat ($k_L \approx 0,22 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$). Der S-förmige Verlauf der Absorptionserhöhungen bei stehendem Rührer stützt ebenfalls die Interpretation des Absorptionsphänomens als „Reinigungseffekt“, da in konvektionsfreien Systemen die relative Reduktion durch Monolayer vergleichsweise gering ist (Davies 1972).

Eine Überprüfung der Konzentration c_S^* (Aktivkohlepulver, Riedel-de Haën) durch Wiederholung des Experiments aus Kap. 4.7.2 (Abbildung 4.14) bei $\vartheta = 80 \text{ °C}$ zeigt, dass der Maximalwert des Stoffübergangskoeffizienten k_L nach einem Hautkontakt mit der Messapparatur nicht mehr mit einer Aktivkohlekonzentration von $0,2 \text{ kg/m}^3$ erzielt werden kann. Im Vergleich zu den Messungen bei 20 °C wurde hier zwischen den einzelnen Messungen sogar etwas intensiver gerührt, so dass eine weitgehende Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes bei den Wiederholungsmessungen 2 - 4 in Abbildung 4.18 angenommen werden kann. Erst durch die Zugabe von weiterem Aktivkohlepulver (so dass eine Aktivkohlekonzentration von $0,5$ bzw. $1,0 \text{ kg/m}^3$ ab Messung 4 bzw. 6 vorliegt) kann der Maximalwert von k_L ($3,15 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$) beobachtet und somit eine hinreichende Reinigung der Phasengrenze erzielt werden.

Abb. 4.18: In einer stärker kontaminierten Apparatur kann der Maximalwert von k_L bei 80 °C erst bei einer Aktivkohlekonzentration $\geq 0,5 \text{ kg/m}^3$ beobachtet werden (Rührgeschwindigkeit = 200 U/min).

Eine Erhöhung von c_S^* mit zunehmender Temperatur steht in Einklang mit einem „Reinigungseffekt“, da es sich bei der Adsorption um einen exothermen Prozess handelt. Das Gleichgewicht verschiebt sich mit zunehmender Temperatur in Richtung des Adsorptivs. Über eine Erhöhung von c_S^* mit zunehmender Temperatur wurde auch an anderer Stelle berichtet (Pal et al. 1982). Wie bereits erwähnt, wird c_S^* maßgeblich von der Versuchsdurchführung bestimmt.

4.9 Überprüfung einer etwaigen Akkumulationsneigung

Zur Überprüfung der vielfach in der Literatur diskutierten Akkumulationsneigung von hydrophoben Feststoffpulvern wurde ein Plexiglasbehälter angefertigt, der eine direkte Beobachtung des Verhaltens der suspendierten Partikeln ermöglicht. Für die Experimente wurde eine Suspension mit einer Konzentration von $0,5 \text{ kg/m}^3$ Aktivkohlepulver (Riedel-de Haën) eingesetzt.



Abb. 4.19: Aufnahmen nach $t = 0 \text{ min}$ (linkes Bild) und $t = 60 \text{ min}$ (rechtes Bild) bei einer Rührgeschwindigkeit von 30 U/min . Deutlich ist die rasche Sedimentation zu erkennen. Aus dem Verlauf der Absorptionsmessung geht jedoch keine Zeitabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten hervor.

Der Plexiglasbehälter hat die gleiche Höhe wie der Stahlbehälter, weist jedoch einen um 0,3 mm kleineren Innendurchmesser auf. Um die gleiche Füllhöhe zu erzielen, wurde das Flüssigkeitsvolumen V_L entsprechend verringert. Im Falle des Plexiglasbehälters diente zur Temperierung ein Wasserbad. Die Absorptionsmessungen mit CO_2 bei 200 U/min und 30 U/min zeigten, dass sich die Stoffübergangskoeffizienten in den beiden Behältern nicht signifikant unterscheiden. Zur Überprüfung der Akkumulationshypothese wurden Absorptionsmessungen bei einer Rührgeschwindigkeit von 30 und 60 U/min durchgeführt. Vor den Messungen wurde sichergestellt, dass der Maximalwert von k_L vorlag, d. h. eine hinreichend saubere Phasengrenze. Durch Einstellen höherer Drehzahlen wurde zudem eine homogene Verteilung der Aktivkohle zu Beginn der Messungen gewährleistet. Während der Messung wurde das Geschehen in der Suspension nach $t = 0$ min und 60 min photographisch festgehalten (Abbildung 4.19). Aus den Aufnahmen ist deutlich die rasche Sedimentation der Aktivkohlepartikel zu erkennen. Ein ähnliches Verhalten wird bei einer Rührerdrehzahl von 60 U/min beobachtet (nicht abgebildet). Die Stoffübergangskoeffizienten für diese Rührgeschwindigkeiten wurden zu $2,5$ und $5,0 \cdot 10^{-5}$ m/s bestimmt und zeigen keine Zeitabhängigkeit, d. h. bei der Auswertung der Absorptionsmessung nach Gl. 3.1 wurde als Steigung eine Gerade erhalten. Auch dieser experimentelle Befund weist eindeutig darauf hin, dass der Stoffübergangskoeffizient an einer sauberen Wasseroberfläche nicht von der Feststoffkonzentration c_s abhängt. Sollte eine „echte“ Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeit der Gasabsorption und der Feststoffkonzentration im (fiktiven) flüssigkeitsseitigen Grenzfilm vorliegen, wäre es unerklärlich, warum der k_L -Wert während der Stoffübergangsmessung nicht ebenfalls abnimmt. Schließlich verarmt die wässrige Phase in der Nähe der Phasengrenze stetig an Aktivkohle. Von dem Verhalten weniger Partikel, die aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Oberflächenbeschaffenheit zunächst nicht benetzt werden und daher auf der Wasseroberfläche schwimmen (Lee und Tsao 1972; Holstvoogd 1988; Tinge 1987; Vinke 1992; Wimmers 1987; Beenackers und van Swaij 1993), kann offensichtlich nicht auf das Verhalten der innerhalb der wässrigen Phase befindlichen suspendierten Partikel geschlossen werden. Es sei darauf hingewiesen, dass nach intensivem Rühren der Suspension auch diese anfangs nicht benetzbaren Partikel in den suspendierten Zustand überführt werden können.

4.10 Weitere Indizien für einen Reinigungseffekt

Durch geeignete Darstellungen der Ergebnisse aus den physikalischen Absorptionsexperimenten sollen weitere Indizien dafür gewonnen werden, dass die Funktion des Aktivkohlepulvers auf die Reinigung der wässrigen Phase beschränkt ist. Zunächst werden die einzelnen Systeme anhand des Verlaufs des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl miteinander verglichen. Aus der Abbildung 4.20 geht hervor, dass erwartungsgemäß in Anwesenheit des Spülmittels (20 ppm „Palmolive“) die Absorptionsraten in einem ähnlichem Ausmaß reduziert werden, wie sie auch durch den Hautkontakt mit der Apparatur erhalten wurden. Es sei hinzugefügt, dass maximale Reduktionen gewöhnlich auch durch eine Tensidkonzentration von 1 ppm hervorgerufen werden können (Downing et al. 1957; Davies 1972).

Bei der Untersuchung des Tensideinflusses wurde zunächst die tensidfreie Lösung bei einer höheren Rührgeschwindigkeit entgast und temperiert. Um eine Schaumbildung zu vermeiden, wurde erst unmittelbar vor der Messung die entsprechende Tensidmenge dem Wasser zugegeben.

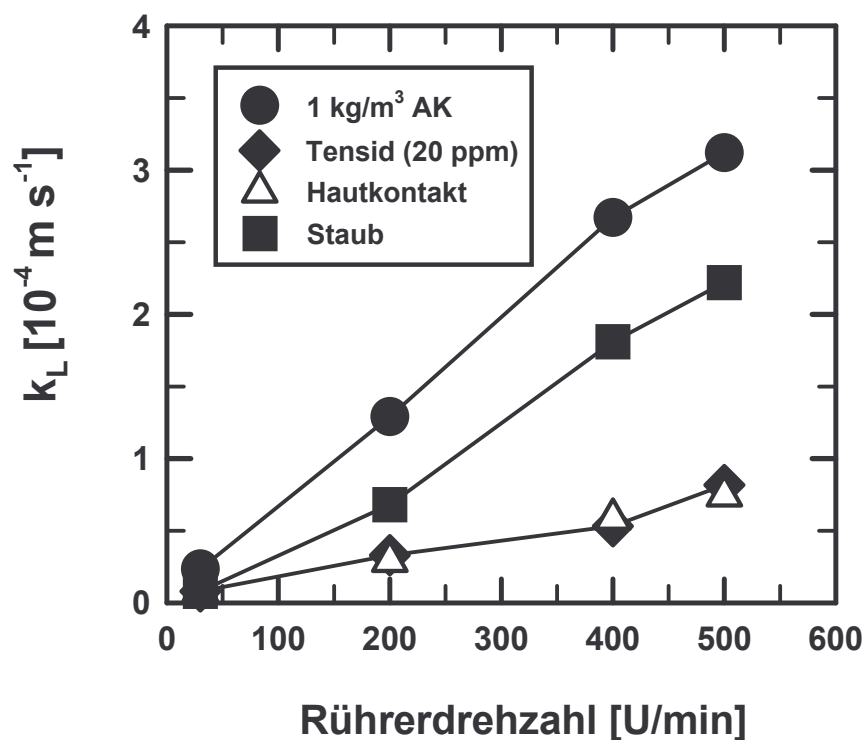


Abb. 4.20: Einfluss der Rührerdrehzahl auf den Verlauf von k_L bei der physikalischen Absorption von Sauerstoff in Wasser (Schrägblattrührer, $\vartheta = 20^\circ \text{C}$).

Zur weiteren Verifizierung eines „Reinigungseffektes“ wurde nach den Absorptionsmessungen dem tensidhaltigen Wasser Aktivkohlepulver hinzugegeben und die Suspension anschließend für 5 Minuten bei 1000 U/min gerührt ($c_S = 2 \text{ kg/m}^3$). Bei den darauf folgenden Absorptionsmessungen wurden bei 200 U/min, 400 U/min und 500 U/min erneut die Maximalwerte von k_L gemessen. Nach dem Öffnen des Reaktors konnte auch keine Tendenz zur Schaumbildung festgestellt werden. Demnach wurde das Tensid praktisch quantitativ von der Aktivkohle adsorbiert.

Die Exponenten n , die bei der doppeltlogarithmischen Auftragung des Stoffübergangskoeffizienten gegen die Rührerdrehzahl N erhalten werden und zur Charakterisierung des Kontaminationsgrades der Phasengrenze herangezogen werden können, sind in der folgenden Tabelle 4.1 abgebildet.

Tabelle 4.1: Exponent n für den Zusammenhang $k_L \propto N^n$.

gas/flüssig- bzw. gas/flüssig/fest-System	n	r
Wasser/O ₂ /Aktivkohlepulver	1,02	0,9942
Wasser/O ₂ (Staub)	1,15	0,9988
Wasser/O ₂ (Hautkontakt)	0,76	0,9977
Wasser/O ₂ ("Palmolive")	0,77	0,9940

r = Korrelationskoeffizient

Ein direkter Vergleich dieser Ergebnisse mit anderen Untersuchungen ist nur eingeschränkt möglich. Der Exponent hängt generell stark von der Geometrie des Systems, insbesondere vom Abstand des Rührers von der Phasengrenzfläche, ab. Theoretisch wird für Rührzellen an einer sauberen Phasengrenze ein Exponent von 1,5 erwartet (Davies 1972). Experimentell werden jedoch häufig Werte um $1,2 \pm 0,2$ festgestellt. Bei einem geringen Abstand zwischen Rührer und Phasengrenze ist aber auch ein Exponent $n = 0,8$ realisierbar (Davies et al. 1964). Die Nähe des oberen Rührers zur Phasengrenze könnte möglicherweise auch für die hier ermittelten vergleichsweise niedrigen Exponenten verantwortlich sein.

Die Anwesenheit von oberflächenaktiven Substanzen macht sich erwartungsgemäß deutlich in der Abnahme des Exponenten bemerkbar. Aus der Tabelle 4.1 ergibt sich

für das Verhältnis der Exponenten $n(\text{sauber}):n(\text{kontaminiert})$ 1,34:1 (Hautfette) und 1,32:1 (Tensid). In der Regel beträgt dieses Verhältnis 1,5:1 (Davies 1972). Eine stärkere Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Rührerdrehzahl ($n = 1,15$) im Vergleich zur sauberen Phasengrenze ($n = 1,02$) wird in einer schwach kontaminierten Versuchsanordnung erhalten. Diese größere Empfindlichkeit ist dadurch bedingt, dass bei einem geringen Kontaminationsgrad der Phasengrenze die relative Absorptionsreduktion durch Amphiphile mit zunehmender Drehzahl stark abnimmt. Daher liegt die Vermutung nahe, dass der bei Kars et al. (1979) etwas größer ausfallende Exponent ($n = 1,67$) mit der Konvektionsdämpfung durch geringe Kontaminationen im Zusammenhang stehen könnte. Dass bei den Untersuchungen von Kars et al. die Phasengrenze kontaminiert war, zeigt die Absorptionserhöhung nach der Zugabe des Aktivkohlepulvers. Ein ähnlicher Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten (wie in Abbildung 4.20 dargestellt) in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl und dem Kontaminationsgrad der Phasengrenze wurde auch bei Untersuchungen in flüssig/flüssig-Systemen festgestellt (Nitsch und Heck 1976).

Die Abbildung 4.20 ist keine geeignete Darstellung der Messergebnisse, um Unterschiede in den Absorptionsraten, insbesondere bei sehr niedrigen Turbulenzgraden (Rührerdrehzahlen ≤ 30 U/min), zu erfassen. Diese können besser durch eine halblogarithmische Auftragung der Absorptionserhöhung (Wahl des gas/flüssig-Systems als Referenzsystem) oder der Absorptionsreduktion in % (Wahl des gas/flüssig/fest-Systems als Referenzsystem) zum Ausdruck gebracht werden (Abbildungen 4.21 - 4.23).

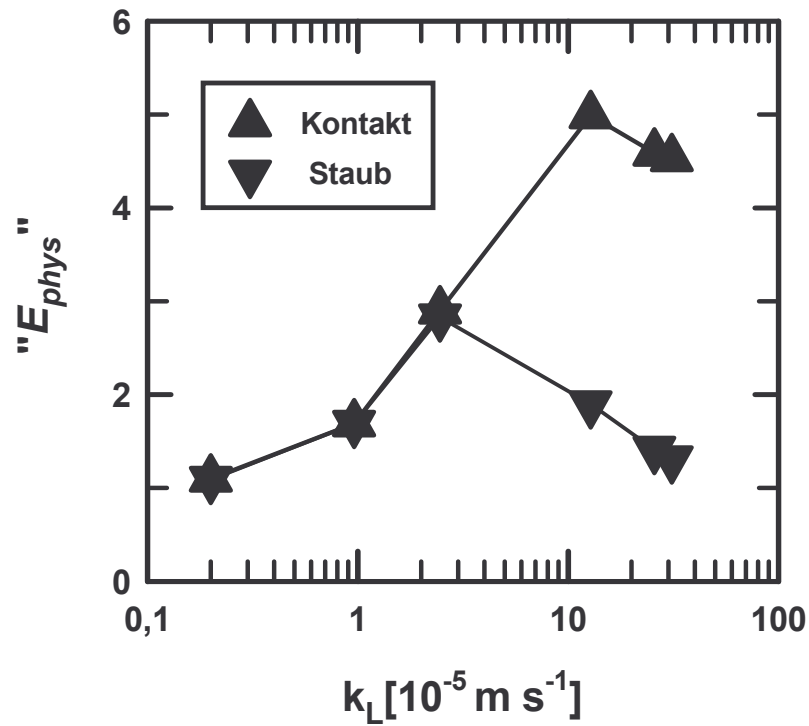


Abb. 4.21: Relative Erhöhung „ E_{phys} “ des Stoffübergangskoeffizienten in der Aktivkohlesuspension in Abhängigkeit von k_L für verschiedene Kontaminationsgrade der Apparatur ($\vartheta = 20^\circ \text{C}$, O_2/Wasser).

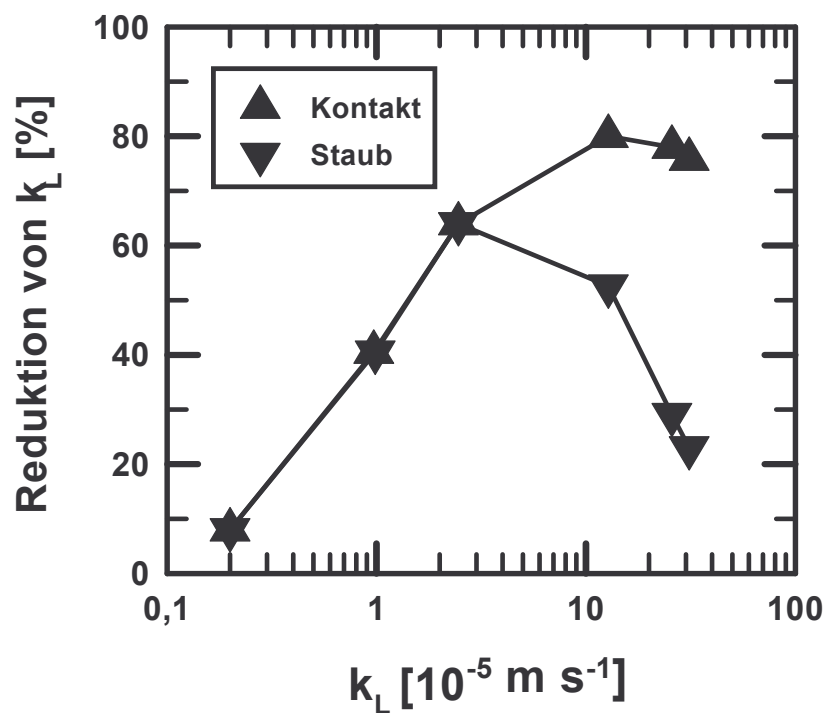


Abb. 4.22: Relative Reduktion von k_L in % im gas/flüssig-System gegenüber der Suspension für unterschiedlich stark kontaminierte Systeme ($\vartheta = 20^\circ \text{C}$, O_2/Wasser).

Der Verlauf der „Absorptionserhöhung“ (Abbildung 4.21) bzw. der Absorptionsreduktion (Abbildung 4.22) stellt ebenfalls ein Indiz dafür dar, dass die Wirkung des Feststoffpulvers lediglich in einer Eliminierung der durch Verunreinigungen verursachten Absorptionsminderung besteht (vgl. auch Kap. 4.8). Der Verlauf der Absorptionsreduktion stimmt nämlich weitgehend mit Resultaten anderer Autoren überein (Davies 1972).

Nach Davies und Khan (1965) wird bei der Gasabsorption in Rührzellen bei geringfügiger Kontaminierung der Phasengrenze ($\Pi < 0,5 \text{ mN m}^{-1}$) zunächst nicht die Häufigkeit der Oberflächenerneuerung beeinflusst, sondern die durch die Wirbel erneuerte Phasengrenzfläche. Die Abnahme der Frequenz der Oberflächenerneuerung setzt ab einem kritischen Filmdruck Π_C von $\geq 0,5 \text{ mN m}^{-1}$ ein und ist generell von der Rührgeschwindigkeit (k_L) abhängig. Ab einem Filmdruck von ca. $\Pi = 5 \text{ mN m}^{-1}$ werden die Minimalwerte von k_L beobachtet. Bei einem solchen Kontaminationsgrad findet praktisch keine Oberflächenerneuerung mehr statt. Die gas/flüssig-Grenzfläche verhält sich dann ähnlich wie eine fest/flüssig-Phasengrenze.

Bei Untersuchungen zum Einfluss von Oberflächenfilmen auf die Gasabsorptionsrate wurde der Einfluss von äußerst geringen Kontaminationen bei sehr niedrigen Turbulenzgraden unterschätzt oder konnte zumindest nicht mit hinreichender Genauigkeit erfasst werden, so dass eine zu niedrige oder keine Absorptionsreduktion beobachtet wurde (Goodridge und Bricknell 1962; Linton und Sutherland 1958; Davies et al. 1964). Bei sehr niedrigen k_L -Werten ($\approx 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$) kann auch bei größter Sorgfalt bei der Durchführung von Experimenten eine signifikante Absorptionsreduktion durch geringste Kontaminationen nicht ausgeschlossen werden. So fanden Davies et al. (1964) bei einem solchen Turbulenzgrad in der Rührzelle eine vergleichsweise geringe Reduktion der Absorptionsrate um 15 - 20 % („ E_{phys} “ = 1,2). Eigene Messungen ergaben dagegen bei erzwungener Konvektion (20 U/min, 20 °C) beim gleichen k_L -Wert eine Abnahme um 40 % („ E_{phys} “ = 1,7). Der Abzug der Wasseroberfläche kann somit erst bei mittleren Turbulenzgraden als eine zuverlässige Reinigungsmethode angesehen werden.

Abschließend soll die experimentell ermittelte maximale Reduktion von k_L in % bei freier Konvektion dargestellt werden (Abbildung 4.23). Es sei darauf hingewiesen, dass größere k_L -Werte (ab $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$) bei höheren Temperaturen gemessen

wurden (Werte aus der Abbildung 4.17). Es kann hier generell festgestellt werden, dass die Gasabsorptionsrate bei freier Konvektion wesentlich empfindlicher auf die Anwesenheit von Verunreinigungen reagiert. Selbst bei 100 °C wurde noch eine Reduktion von ca. 88 % festgestellt ($k_L = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$). Für die mathematische Beschreibung der Absorptionsreduktion durch Amphiphile (Davies 1972) ist somit eine Charakterisierung des hydrodynamischen Zustands der wässrigen Phase allein durch k_L nicht ausreichend. Hier ist eine weitere Differenzierung zwischen freier und erzwungener Konvektion notwendig.

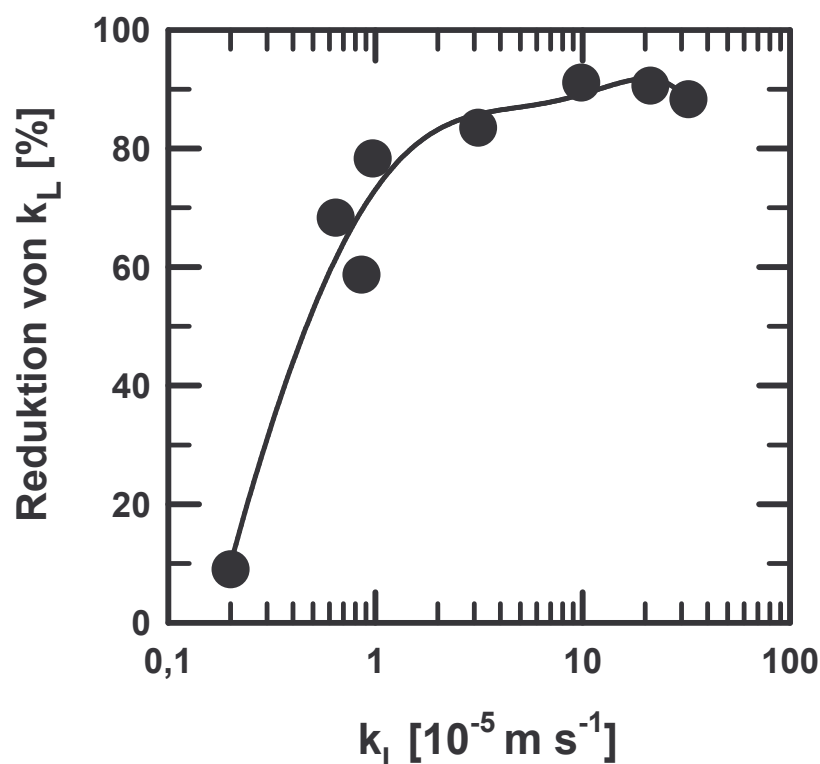


Abb. 4.23: Die maximale Reduktion von k_L in % bei freier Konvektion in Abhängigkeit von k_L .

Im Vergleich zu der von Davies theoretisch berechneten Absorptionsreduktion von $\geq 30 \%$ für einen k_L -Wert von $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ konnte bei eigenen Untersuchungen bei einem k_L -Wert von $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ nur noch eine vergleichsweise geringe Reduktion der Absorptionsrate von $\leq 10 \%$ beobachtet werden (0 U/min, $\vartheta = 20 \text{ °C}$, Isolierung des Reaktorbodens). Kleinere Stoffübergangskoeffizienten konnten nicht mehr realisiert werden.

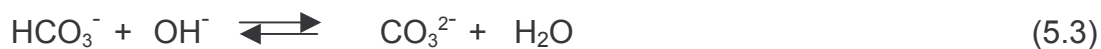
5 Ergebnisse zur chemischen Absorption von CO₂

Nach dem die publizierten Erhöhungen „ E_{phys} “ an einer planaren Phasengrenze als Verunreinigungseffekte identifiziert werden konnten, soll nun näher auf die Absorptionserhöhungen „ E_{ch} “ bei der chemischen Absorption der übergehenden Komponente in Gegenwart inerte Feststoffpulver eingegangen werden. Als Absorptionsmittel wurden hierzu Lösungen von Natriumhydroxid und Monoethanolamin (MEA) herangezogen.

Streng genommen reagiert bei der physikalischen Absorption von CO₂ bereits ein (vernachlässigbarer) Anteil von ca. 0,2 % des hydratisierten Kohlendioxids nach den folgenden Reaktionsgleichungen (Holleman und Wiberg 1985):



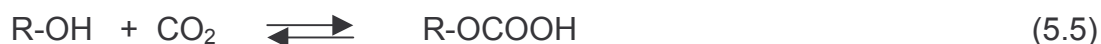
In Lösungen von Natriumhydroxid sind folgende zwei Reaktionen zu berücksichtigen:



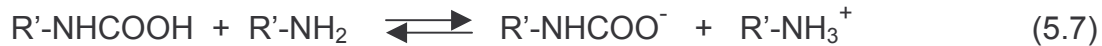
Während die Reaktion nach Gl. 5.3 „momentan“ verläuft, wird für die Reaktion nach Gl. 5.2 für die Geschwindigkeitskonstante k_2 bei unendlicher Verdünnung der Wert $5 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben (Astarita 1967). Das Verhältnis von Carbonationen zu Hydrogencarbonationen kann über die folgende Beziehung abgeschätzt werden (Astarita 1967):

$$c(\text{HCO}_3^-) / c(\text{CO}_3^{2-}) = 1,7 \cdot 10^{-4} / c(\text{OH}^-) \quad (5.4)$$

Das Monoethanolamin besitzt zwei funktionelle Gruppen, die zu einer Reaktion mit Kohlendioxid imstande sind (Beyer und Walter 1984):



Die Bildung der β -Aminoethyl-Kohlensäure nach Gl. 5.5 findet aufgrund des niedrigen pH-Wertes nicht in nennenswertem Ausmaß statt (Astarita 1967; Blauwhoff et al. 1984; Danckwerts 1979). Die Carbaminsäure reagiert mit dem Amin weiter zum β -Hydroxyethyl-Carbamat:



Nach Laddha und Danckwerts (1981) ist die Bildung der Carbaminsäure nach Gl. 5.6 der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion wird zu $k_2 = 7 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben (Danckwerts 1970). Bei den publizierten Geschwindigkeitskonstanten können allerdings erhebliche Abweichungen verzeichnet werden (Blauwhoff et al. 1984).

5.1 Absorption von CO_2 in Lösungen von Monoethanolamin

In diesem Kapitel sollen eigene Ergebnisse zur chemischen Absorption von Kohlendioxid in Lösungen von Monoethanolamin p. a. dargestellt werden. Diese sollen mit den Resultaten von Saha et al. (1992) verglichen werden. Diese Autoren haben an einer ebenen Phasengrenze in Anwesenheit von Aktivkohlepulver Erhöhungen der Absorptionsrate bis zu einem Faktor 9 beobachten können. Für die Feststoffkonzentration c_s^* wurde hier ein Wert von 6 kg/m^3 angegeben. Die Reinheit des hier verwendeten Monoethanolamins ist notwendig und wie es sich zeigen wird auch hinreichend, um einen vernachlässigbaren Eintrag von Kontaminationen aus dem Reagenz zu gewährleisten. Eine weitere Reinigung des Monoethanolamins wurde daher nicht vorgenommen.

Zur Überprüfung der Ergebnisse von Saha et al. wurden wässrige Lösungen von MEA ($c = 0,1 \text{ kmol/m}^3$) mit doppeltdestilliertem Wasser hergestellt und die benötigten Aktivkohlemengen hinzugegeben. Der Reaktor wurde zuvor der Raumluft ausgesetzt und ist damit bei der ersten Messung schwach kontaminiert. Während der Temperierung wurde die Suspension intensiv gerührt (600 U/min), damit eine schnelle Adsorption der Verunreinigungen gewährleistet ist. Es wurde bereits bei der physikalischen Absorption von Sauerstoff auf das Hystereseverhalten bei der Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionserhöhung ($c_s^* \rightarrow 0 \text{ kg/m}^3$) beim Austausch der flüssigen Phase hingewiesen. Ähnlich wurden auch hier die Messungen beginnend mit der höchsten Konzentration ($c_s = 5 \text{ kg/m}^3$) in Richtung niedriger Aktivkohlekonzentration durchgeführt. Nach jeder Absorptionsmessung wurde der Reaktor jeweils einmal mit doppeltdestilliertem Wasser (V_L) gespült. Bei einer solchen Vorgehensweise wird, sofern die verwendete wässrige Lösung hinreichend sauber ist, ähnlich wie bei der physikalischen Absorption in Wasser

keine Abhängigkeit der Kohlendioxid-Absorptionsrate von der Aktivkohlekonzentration beobachtet (Abbildung 5.1). Die Ergebnisse von Saha et al. können somit nicht bestätigt werden. Die Autoren schlugen zur qualitativen Erklärung der Absorptionserhöhung einen „Shuttle-Mechanismus“ vor. Die etwas größer ausfallende Aktivkohlekonzentration c_S^* wurde auf den Unterschied in der Partikelgrößenverteilung zurückgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführung kann aus der Publikation nicht entnommen werden. Die größere Empfindlichkeit der in diesem gas/flüssig-System auftretenden Grenzflächenkonvektion gegen Verunreinigungen lässt jedoch eine Verschiebung von c_S^* im Vergleich zu den anderen Systemen (s. Tab. 2.1 in Kap 2.2.2) plausibel erscheinen.

Aus der Abbildung 5.1 ist weiterhin zu erkennen, dass bei dieser Versuchstemperatur ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$) in Anwesenheit des Graphitpulvers ähnlich hohe Absorptionsraten erzielt werden können. Zum Vergleich sind die in den feststofffreien (kontaminierten) Systeme-

Abb. 5.1: Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Stoffübergangsrate von Kohlendioxid in $0,1 \text{ kmol/m}^3$ MEA-Lösung ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$, Rührgeschwindigkeit = 200 U/min).

men ermittelten Absorptionsraten aufgeführt. Als eine gewisse „Bestätigung“ der Ergebnisse von Saha et al. können die Unterschiede in den Absorptionsraten in Abbildung 5.1 schon angesehen werden. Die Erhöhung „ E_{ch} “ = 9 an einer planaren Phasengrenze wurde von den Autoren bei einer Drehzahl von 80 U/min beobachtet ($T = 302 \text{ K}$). Dieser Wert liegt zwischen den hier ermittelten Absorptionserhöhungen „ E_{ch} “ = 7 (Staub) und „ E_{ch} “ = 15 (Hautkontakt). Die vergleichsweise niedrigen Absorptionserhöhungen („ E_{ch} “ = 5 - 6), die von den Autoren unter gleichen Bedingungen für Suspensionen anderer Alkanolamine (Diethanolamin (DEA) und 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)) angegeben wurden, können auf eine möglicherweise deutlich schwächer ausgeprägte Grenzflächenkonvektion zurückgeführt werden.

Die Adsorption des Monoethanolamins an der Aktivkohleoberfläche hat keine signifikante Änderung der Absorptionsrate zur Folge. Das kann aus der Unabhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Feststoffkonzentration geschlossen werden (Abbildung 5.1). Es sei vermerkt, dass aufgrund der Versuchsdurchführung bei „0“ kg/m^3 noch wenige mg Aktivkohle in der Apparatur hauptsächlich in fixierter Form anwesend waren.

Dass zwischen der beobachteten Absorptionserhöhung „ E_{ch} “ und der Adsorptionskapazität des Feststoffpulvers für die zu absorbierende Komponente ein direkter Zusammenhang existiert, kann stark angezweifelt werden, wenn die experimentell ermittelten zusätzlichen Druckabnahmen in der Suspension in Tabelle 5.1 betrachtet werden. Um eine signifikante zusätzliche Druckabnahme zu erhalten, war der Einsatz verhältnismäßig großer Feststoffmengen notwendig (s. Kap. 4.1).

Tab. 5.1: Zusätzliche Druckabnahmen $\Delta(p_i - p_f)$ in der Suspension ($c_s = 20 \text{ kg/m}^3$, $\vartheta = 20 \text{ °C}$)

flüssig/fest-System	$\Delta(p_i - p_f)$ [kPa]
Wasser/Graphit 1 - 2 μm	0,2
Wasser/Aktivkohle (Riedel-de Haën)	43,2

Diese Werte wurden bei der physikalischen Absorption von Kohlendioxid in Wasser erhalten. Die Druckabnahme $p_i - p_f$ im gas/flüssig-System betrug 461,2 kPa (Einzelwerte s. Anhang). Das Aufnahmevermögen (pro Volumeneinheit) der

Aktivkohle (Riedel-de Haën, BET Oberfläche = $900 \text{ m}^2/\text{g}$) ist damit um ca. eine Zehnerpotenz größer als die des Wassers. Eine wesentlich kleinere und vernachlässigbare Aufnahmekapazität weist das Graphitpulver auf. Dennoch unterscheiden sich die Absorptionsraten in der Aktivkohle- und Graphitsuspension lediglich um ca. 15 % (s. Abbildung 5.1). Aufgrund der stark differierenden Adsorptionskapazitäten der beiden Feststoffe und der generell nur marginal gegenüber dem Referenzsystem erhöhten Absorptionskapazität der Suspension ist die Eliminierung von amphiphilen Verunreinigungen, die aufgrund ihres höheren Molekulargewichts auch stärkere Wechselwirkungen als die übergehende Komponente mit der Feststoffoberfläche eingehen können, wesentlich naheliegender.

Der Verlauf der Absorptionserhöhungen „ E_{ch} “ wurde für unterschiedliche Konzentrationen des Amins in „ruhender“ Lösung und bei einer Rührgeschwindigkeit von 200 U/min untersucht. Hierzu wurden zunächst in dem geringfügig (Staub) und stark (Hautkontakt) kontaminierten Reaktor die gas/flüssig-Referenzwerte bestimmt und anschließend mit den Absorptionsraten in den entsprechenden Aktivkohlesuspensionen ($c_s = 1 \text{ kg/m}^3$) verglichen. In Abbildung 5.2 sind die ermittelten Absorptionserhöhungen „ E_{ch} “ dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Erhöhung „ E_{ch} “ insbesondere bei geringen Kontaminationsgraden mit zunehmender Intensität der Grenzflächenkonvektion (aufgrund der zunehmenden MEA-Konzentration) deutlich abnimmt. Nach einem Hautkontakt mit der Apparatur können wesentlich größere Werte für „ E_{ch} “ festgestellt werden, da hierdurch eine stärkere Absorptionsreduktion im Referenzsystem hervorgerufen wird.

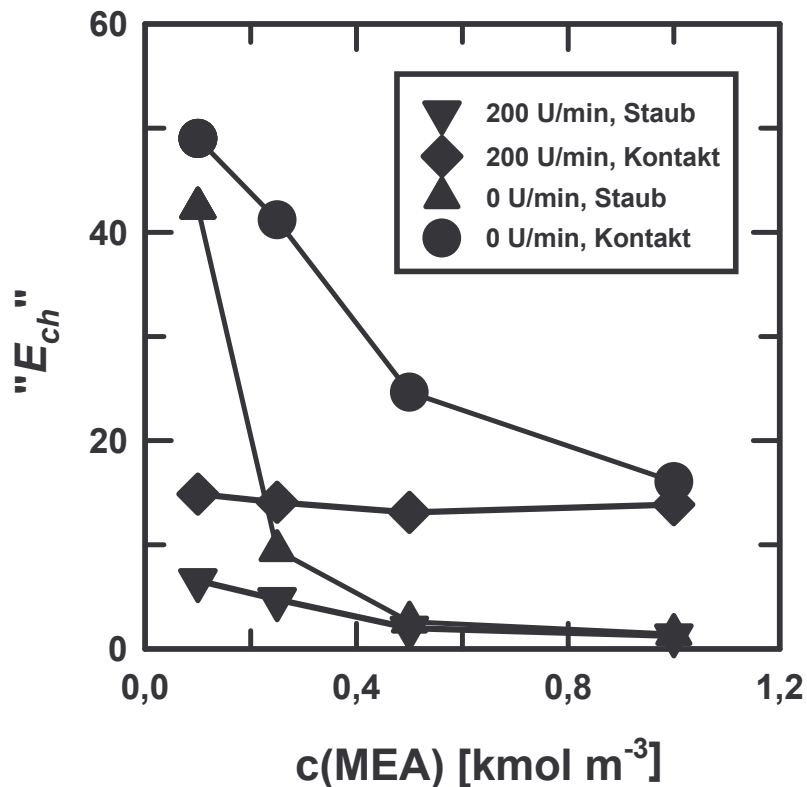


Abb. 5.2: Verlauf der Erhöhung „ E_{ch} “ durch Aktivkohle ($c_s = 1 \text{ kg/m}^3$) bei der Absorption von Kohlendioxid in wässrige Lösungen von MEA ($\vartheta = 20^\circ \text{C}$).

Auffallend ist in Abbildung 5.2 die enorme Absorptionsreduktion im gas/flüssig-System in Gegenwart von Staub. So kann bei stehendem Rührer durch Spuren oberflächenaktiver Substanzen die Absorptionsrate um 98 % reduziert werden, was auf eine vollständige Unterdrückung der Grenzflächenturbulenz hinweist.

In einer $0,1 \text{ kmol/m}^3$ MEA-Lösung nehmen die Absorptionsraten in der Aktivkohlesuspension bei der Variation der Rührerdrehzahl (0 bis 200 U/min) nur geringfügig zu, obwohl hier noch nicht der Bereich der schnellen Reaktionen vorliegt (Astarita 1967; Sharma und Danckwerts 1970). Dieses „anomale“ Absorptionsverhalten ist hinlänglich bekannt (Danckwerts 1970). Die Marangoni-Instabilität kann hier durch die Bildung des ionischen Zwischenproduktes verursacht werden oder die Folge einer Temperaturerhöhung durch die freigesetzte chemische Reaktionswärme sein (Danckwerts und Tavares da Silva 1967; Vijayan und Ponter 1972). Um diese Grenzflächenkonvektion zu unterdrücken, wurden bei chemischen Absorptionsmessungen in der Vergangenheit grenzflächenaktive Substanzen der Lösung hinzugegeben.

Einen weiteren Hinweis für die bei der chemischen Absorption des Kohlendioxids eintretende zusätzliche Konvektion erhält man beim direkten Vergleich der Erhöhungen „ E_{phys} “ und „ E_{ch} “. Für ähnliche Kontaminationsgrade der Phasengrenze war hierzu die Bestimmung der chemischen Absorptionsrate und des Stoffübergangskoeffizienten erforderlich. Zu diesem Zweck wurde im Anschluss an die Kohlendioxid-Absorption Sauerstoff in die Apparatur eingeleitet und eine physikalische Absorptionsmessung durchgeführt.

Für die Ermittlung der Erhöhungen wurden als Referenzwerte die durch Hautkontakt erzielten Minimalwerte herangezogen. Mittlere Kontaminationsgrade konnten durch Zugabe geringer Mengen Graphit ($0 < c_s < 0,2 \text{ kg/m}^3$) oder durch die Lagerung der Apparatur an der Raumluft eingestellt werden. Um den Kontaminationsgrad der Phasengrenze bei mittleren Kontaminationsgraden nicht wesentlich zu beeinträchtigen, wurde in den pulverhaltigen Systemen die Rührerdrehzahl zwischen den Absorptionsmessungen nicht über 200 U/min erhöht. Ein Vergleich der Absorptionserhöhungen in Abbildung 5.3 zeigt, dass die maximale Erhöhung bei der Absorption von Kohlendioxid um den Faktor 3,8 größer ist als bei der physikalischen Absorption von Sauerstoff.

Abb. 5.3: Vergleich der Absorptionserhöhungen „ E_{ch} “ und „ E_{phys} “ in einer $0,1 \text{ kmol/m}^3$ MEA-Lösung (Rührgeschwindigkeit = 200 U/min, $\vartheta = 20 \text{ °C}$).

Als ein Indikator für den Kontaminationsgrad der Phasengrenze kann auch der Absolutwert von k_L bei der physikalischen Absorption von Sauerstoff in MEA-Lösungen herangezogen werden. In Abbildung 5.4 ist der Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten für unterschiedliche Kontaminationsgrade in Abhängigkeit von der MEA-Konzentration dargestellt. Das Monoethanolamin sollte keine über den Viskositätseinfluss hinausgehende Beeinträchtigung des Stoffübergangs zur Folge haben. Experimentell wird eine Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von der Viskosität zu $k_L \sim \nu^{-0,25}$ gefunden (Davies 1972). An einer planaren Phasengrenze kann eine größere Abnahme in der Regel auf Kontaminationen zurückgeführt werden. Zu einem ähnlichen Schluss kam auch Elstner (1978) durch einen Vergleich mit Glyzerinlösungen. Eine stärkere Abhängigkeit wurde von Elstner auf die in den verwendeten Salzen enthaltenen Kontaminationen zurückgeführt.

Abb. 5.4: Stoffübergangskoeffizienten bei verschiedenen Kontaminationsgraden in reinem Wasser und in Lösungen von Monoethanolamin (O_2 -Absorption, Rührgeschwindigkeit = 200 U/min, $\vartheta = 20\text{ °C}$).

Aus dem Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten in Abbildung 5.4, ähnlich wie bereits aus der Abbildung 5.1, geht der hinreichende Reinheitsgrad des verwendeten Monoethanolamins hervor. Die in dieser Arbeit ermittelte viskositätsbedingte Abnahme des Stoffübergangskoeffizienten beträgt in einer 1 kmol/m^3 MEA-Lösung 15 - 20 %.

Der Einfluss von Kontaminationen wurde auch von Machon und Linek (1974) bei Untersuchungen zum Elektrolyteinfluss an einer planaren Phasengrenze fehlinterpretiert. Der stärkere Abfall des Stoffübergangskoeffizienten in den Elektrolytlösungen wurde von den Autoren mit Hilfe des Oberflächenpotenzials erklärt. Den Elektrolytfilmen wurden dabei ähnliche Eigenschaften zugesprochen wie adsorbierten Amphiphilen.

Kontaminationen sollten generell in Rührzellenapparaten im Vergleich zu anderen Laborapparaten (z. B. Laminarstrahlapparate) größere Effekte hervorrufen, da hier aufgrund der langlebigen Phasengrenze eine Akkumulation begünstigt ist.

5.2 Absorption von CO_2 in Lösungen von Natriumhydroxid

Es ist interessant zum Vergleich noch die chemische Absorption von Kohlendioxid in sich „normal“ verhaltenden Lösungen von Natriumhydroxid heranzuziehen. Bei diesen Messungen wurden, ähnlich wie in Kap. 5.1, zunächst die Absorptionsraten im gas/flüssig-System bestimmt. Anschließend erfolgte der Vergleich mit den Absorptionsraten in den entsprechenden Aktivkohlesuspensionen ($c_s = 1 \text{ kg/m}^3$). Bei chemischen Absorptionsexperimenten darf generell beim Adsorptionsvorgang nicht zu stark gerührt werden, da hierdurch Flüssigkeitsspritzer an die Reaktorwand gelangen und so zu einer Verfälschung (Vergrößerung) der Absorptionsraten führen können.

Aus den Ergebnissen in wässrigen Lösungen von Natriumhydroxid (Abbildung 5.5) geht hervor, dass hier auch in der geringfügig kontaminierten Versuchsanlage nahezu maximale Stoffübergangshemmungen beobachtet werden können. Zugleich fällt jedoch die maximale Absorptionsminderung bei einer Rührgeschwindigkeit von 200 U/min (68 %) bei der chemischen Absorption von Kohlendioxid etwas kleiner aus, als bei der rein physikalischen Absorption in Wasser (80 %). Ein Vergleich mit

der durch Aktivkohle erzielbaren physikalischen Absorptionserhöhung „ E_{phys} “ von Sauerstoff in den Natriumhydroxidlösungen zeigt, dass auch hier die maximale Reduktion bei 71 % liegt, so dass für dieses Absorptionsmittel „ E_{ch} “ \approx „ E_{phys} “ gilt.

Abb. 5.5: Erhöhungen „ E_{ch} “ nach Zugabe von Aktivkohlepulver bei der Absorption von Kohlendioxid in wässrige Lösungen von Natriumhydroxid für unterschiedliche Kontaminationsgrade der Apparatur (Rührgeschwindigkeit = 200 U/min, ϑ = 20 °C).

In einer 1 kmol/m³ Natriumhydroxidlösung kann bei einer Rührgeschwindigkeit von 200 U/min ($k_L \approx 1,1 \cdot 10^{-4}$ m/s, $D_L(\text{CO}_2) = 1,47 \cdot 10^{-9}$ m²/s) die Reaktion als pseudo-monomolekular angesehen werden (Danckwerts 1970; Baerns et al. 1987). Die „echte“ Absorptionsverstärkung beträgt gemäß Gl. (2.11) zu Beginn des Absorptionsvorgangs $E = Ha = 35$. Die Stofftransporthemmung in diesem Bereich der Absorption mit schneller Reaktion weist auf eine Barrierenwirkung der adsorbierten Amphiphile hin, da die Absorptionsgeschwindigkeit hier unabhängig von k_L ist.

Eine scheinbar größere Empfindlichkeit des Stoffübergangs von der Elektrolytkonzentration im Vergleich zu MEA-Lösungen (Abbildung 5.4, Kap. 5.1) ist auch aus der Abbildung 5.6 ersichtlich. Bei einer durch Staub kontaminierten Apparatur wird bereits in der 0,5 kmol/m³ Lösung der Minimalwert von k_L beobachtet.

Dieser nimmt bei weiterer Erhöhung der Natriumhydroxidkonzentration nicht mehr ab. Zum Vergleich findet in der Aktivkohlesuspension ($c_s = 1 \text{ kg/m}^3$) mit einer Natriumhydroxidkonzentration $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ kmol/m}^3$ eine Abnahme des Stoffübergangskoeffizienten von lediglich 15 bis 20 % statt. Da bereits für die Absorption von Sauerstoff in Wasser gezeigt werden konnte, dass eine Absorptionserhöhung durch Aktivkohle an einer ausreichend sauberen Wasseroberfläche nicht stattfindet, können auch hier nur k_L -Werte, die in der Aktivkohlesuspension erhalten wurden, als „wahre“ Stoffübergangskoeffizienten angesehen werden. Die stärkere Reduktion von k_L in den elektrolythaltigen Lösungen kann möglicherweise auf die Kontaminierung des Natriumhydroxids zurückgeführt werden.

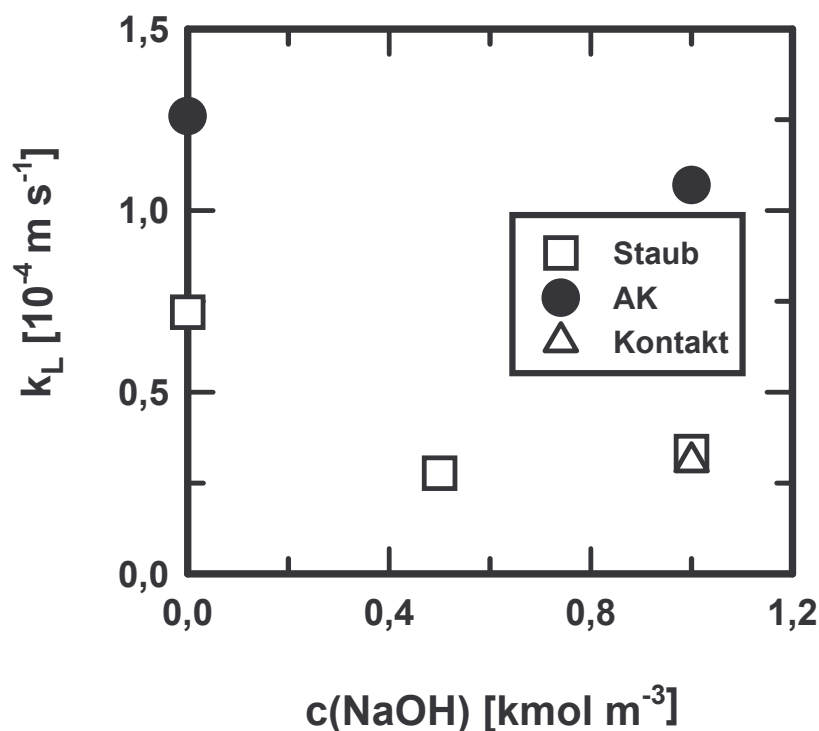


Abb. 5.6: Stoffübergangskoeffizienten in reinem Wasser und in Lösungen von Natriumhydroxid (O_2 -Absorption, Rührgeschwindigkeit = 200 U/min, $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Eine größere Absorptionserhöhung durch das Feststoffpulver in elektrolythaltigen Lösungen wurde auch von Vinke (1992) beobachtet. Dieser experimentelle Befund blieb jedoch unkommentiert. Für die Herstellung der wässrigen Lösungen wurde von Vinke sogar nur deionisiertes Wasser verwendet.

Es bietet sich hier noch an, die Ergebnisse aus den Kohlendioxid-Absorptionsmessungen bei stehendem Rührer mit den Ergebnissen von Thompson (1970) zu vergleichen. Bei der Absorption in ruhender Lösung ($c(\text{NaOH}) = 2 \text{ kmol/m}^3$) fand Thompson einen Rückgang der Absorptionsraten von 73 % bis 79 % durch Octadecanol-Monolayer. Die hier ermittelten Absorptionsreduktionen von 67 % ($c(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ kmol/m}^3$) und 81 % ($c(\text{NaOH}) = 1 \text{ kmol/m}^3$) stimmen befriedigend mit diesen Ergebnissen überein.

Abschließend ist in Abbildung 5.7 der Verlauf der Stoffübergangsrate von Kohlendioxid für unterschiedliche Kontaminationsgrade in Abhängigkeit von der Konzentration der Flüssigphasekomponente (NaOH und MEA) dargestellt. Das unterschiedliche Absorptionsverhalten der Aktivkohlesuspensionen kann wohl kaum anhand eines „Shuttle-Mechanismus“ erklärt werden.

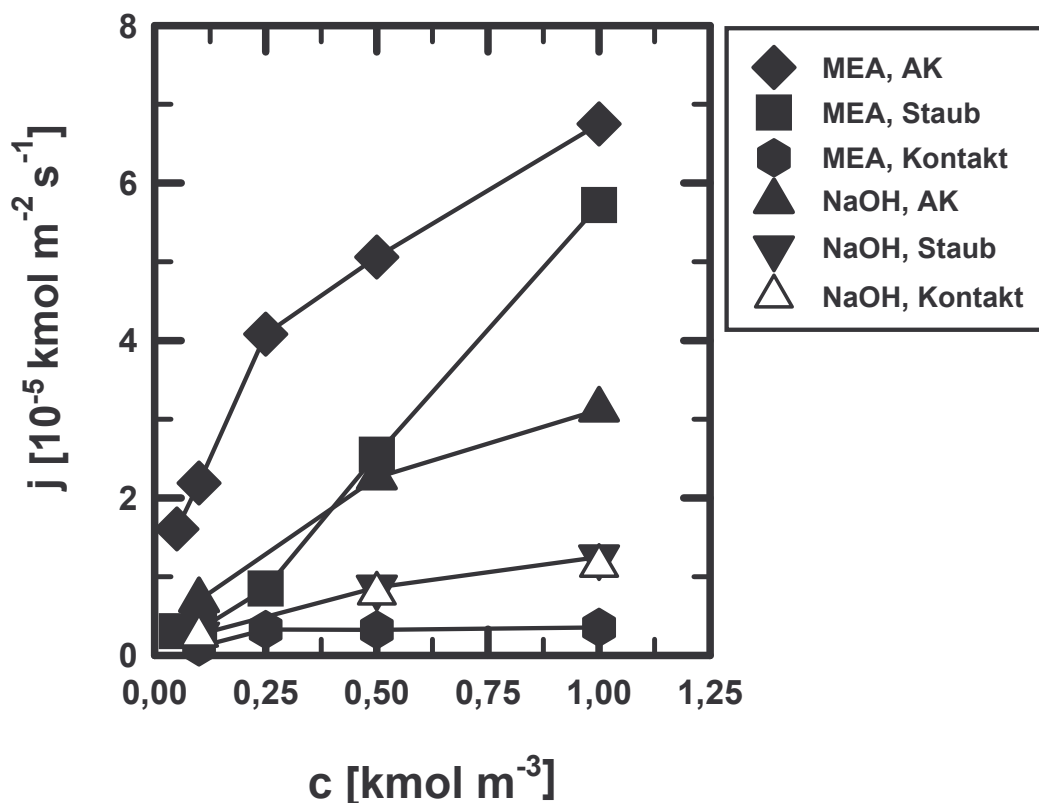


Abb. 5.7: Verlauf der Stoffübergangsrate von CO_2 bei 48 kPa in Abhängigkeit von der Flüssigphasekonzentration von MEA und NaOH für unterschiedliche Kontaminationsgrade der wässrigen Phase (Rührgeschwindigkeit = 200 U/min, $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Rührzellen können als Labormodell zur Simulation einer Füllkörperkollonne herangezogen werden (Danckwerts und Gillham 1966; Laurent und Charpentier 1981). Wird die Bedingung „gleiches k_L “ gewählt um die Absorptionsrate in der Kollonne vorauszuberechnen, sollte ein Kontaminationsfaktor in sich „normal“ verhaltenden Systemen ($E_{ch} \approx E_{phys}$) stets eliminiert werden und damit unbemerkt bleiben. Das wäre zumindest eine mögliche Erklärung dafür, warum generell in Untersuchungen zur Gasabsorption der Einfluss von Verunreinigungen unbemerkt geblieben ist und lediglich indirekt durch das „außergewöhnliche“ Absorptionsverhalten wässriger Suspensionen die Aufmerksamkeit vieler Autoren erlangt hat.

6 Diskussion der Absorptionserhöhung durch Feststoffe

Häufig können für experimentelle Befunde mehrere Erklärungen herangezogen werden. Für wissenschaftliche Theorien gilt, dass sie generell nicht bewiesen, jedoch falsifiziert werden können (Popper 1994). Eine Theorie muss streng genommen verworfen werden, sobald ein einwandfrei durchgeführtes Experiment der aufgestellten Hypothese widerspricht.

Eine besonders kritische Haltung gegenüber Theorien ist insbesondere dann vorzuziehen, wenn es sich um „außergewöhnliche“ Phänomene handelt, die durch folgende Merkmale gekennzeichnet sind (Langmuir 1989):

1. Der maximale Effekt wird durch eine Ursache von kaum beobachtbarer Intensität hervorgerufen; die Größe des Effekts ist von der Größe der Ursache unabhängig.
2. Der Effekt hat eine Größenordnung, die an der Grenze der Beobachtbarkeit liegt; es sind wegen der geringen statistischen Signifikanz der Resultate sehr viele Messungen notwendig.
3. Es wird der Anspruch auf große Genauigkeit erhoben.
4. Eine aller Erfahrung widersprechende phantastische Theorie wird aufgestellt.
5. Kritik wird mit ad-hoc-Erklärungen begegnet.

Diese Merkmale lassen sich noch durch folgende ergänzen (Turro 2000):

6. Das „bemerkenswerte“ Resultat ist spezifisch für ein bestimmtes System.
7. Die Resultate verlangen eine verblüffende Abkehr von Paradigmen, welche alle anderen vergleichbaren Systeme einwandfrei erfassen, einschließlich denen, die von den publizierenden Autoren selbst untersucht wurden.

Dem Absorptionsphänomen durch Feststoffpulver können die Merkmale 1, 6 und 7 zugeordnet werden. So konnte auch bei eigenen Untersuchungen unter bestimmten Bedingungen die maximale Absorptionserhöhung bereits bei einer Konzentration von $0,01 \text{ kg/m}^3$ AK beobachtet werden. Neben dem Abbruch bei einer vergleichsweise niedrigen Konzentration ist auch die große Schwankung von c_s^* für das gleiche gas/flüssig-System auffällig (s. Tab. 2.1, Kap. 2.2.2). Die Adsorptionskapazität des Feststoffpulvers für die zu absorbierende Komponente stellt offensichtlich nicht die

ausschlaggebende Größe dar, da selbst in Anwesenheit von Graphit (sowie Schwefelpulver) die Absorptionserhöhung beobachtet werden kann. Aufgrund dessen, dass auch die Hydrodynamik innerhalb der flüssigen Phase durch die niedrige Feststoffkonzentration nicht signifikant beeinflusst wird, kommen an einer ebenen gas/flüssig-Phasengrenzfläche neben einem „Reinigungseffekt“ nur noch unwahrscheinliche Phänomene, wie z. B. Diffusionsanomalien, als Erklärung in Frage (Pollack 1991). Eine Akkumulation oder eine „heterogene“ Verteilung der suspendierten Partikel, die häufig zur „plausiblen“ Erklärung des ungewöhnlichen Konzentrationsverlauf herangezogen wurde, konnte nicht beobachtet werden.

Zur Verdeutlichung der „Außergewöhnlichkeit“ von Gasabsorptionsbeschleunigungen durch hydrophobe Feststoffpulver bietet sich ein Vergleich mit „gewöhnlichen“ Absorptionserhöhungen in gas/flüssig-Systemen an. So setzt die Absorptionsbeschleunigung in Natriumhydroxidlösungen erst bei höheren Konzentrationen ein und nimmt bis zu einer Feststoffkonzentration $c_s = 80 \text{ kg/m}^3$ stetig zu. Ab dieser Konzentration verhindert der starke Viskositätsanstieg der Lösung eine weitere Verstärkung der Gasabsorption (Sherwood und Pigford 1952). Es kann angezweifelt werden, dass ausgerechnet durch Aktivkohle (oder gar Graphit) bereits bei Feststoffkonzentrationen von $0,01$ bis 2 kg/m^3 im flüssigkeitsseitigen Grenzfilm eine derartige Verarmung der übergehenden Komponente hervorgerufen wird, dass ein Abbruch in der Absorptionserhöhung eintritt (Quicker 1983). Zum Vergleich findet in einer $0,2 \text{ kg/m}^3$ oder gar $0,01 \text{ kg/m}^3$ Natriumhydroxidlösung keine nennenswerte Absorptionsverstärkung statt. Dabei zeigt die Natriumhydroxidlösung im Vergleich zur Aktivkohle- oder Graphitsuspension bei gleicher „Feststoffkonzentration“ eine wesentlich höhere Absorptionskapazität als reines Wasser (Referenzsystem). Ein erhöhtes Aufnahmevermögen ist stets eine wesentliche Voraussetzung, damit eine Absorptionsbeschleunigung eintreten kann.

Bei der Beschleunigung der Absorption von CO_2 und SO_2 in Anwesenheit von CaOH -Pulver (Sada et al. 1984) wird ebenfalls lediglich ein sehr langsamer und stetiger Anstieg der Absorptionsverstärkung bis zu einer Feststoffkonzentration von 40 Gew.-% festgestellt ($E = 3$ bis 5). Bei diesem gas/flüssig/fest-System ist zu berücksichtigen, dass der Feststoff eine geringe Löslichkeit in der wässrigen Phase besitzt (Schumpe und Nigam 1996), so dass auch hier die Beschleunigung wahrscheinlich durch den molekulardispers verteilten Feststoffanteil verursacht wird.

Zum Vergleich sei auf eine von Ptasinski und van Swaaij (1986) beobachtete Absorptionserhöhung durch Feststoffpulver in einem nichtwässrigen Lösungsmittel (Siliconöl) hingewiesen. Hier konnte in einer Suspension von LaNi_5 ($d_p = 7,5 \mu\text{m}$) eine Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff um den Faktor 1,89 (bei 70°C) auch erst bei einer Feststoffkonzentration von $\varepsilon_s = 5,8 \text{ Vol. \%}$ beobachtet werden. Bei niedrigen Temperaturen (25°C) blieb hier generell eine signifikante Absorptionserhöhung aus.

Die experimentellen Ergebnisse zur Absorptionserhöhung durch eine fein verteilte organische Flüssigkeit bei der Absorption von Sauerstoff in wässrigen Sulfidlösungen sind schwierig zu interpretieren, da zur Dispergierung oberflächenaktive Substanzen verwendet wurden (Bruining et al. 1986). Der Einfluss von Amphiphilen auf die Absorptionsrate wurde hier nicht weiter diskutiert. Aber auch dieses System zeigt nicht den charakteristischen durch hydrophobe Feststoffpulver hervorgerufenen Verlauf der Absorptionsrate. So wurde auch hier ein langsamer und stetiger Anstieg der Gasabsorptionsrate noch bei $8 \text{ Vol.}\%$ festgestellt.

Anhand der Konzentrationsabhängigkeit der beobachteten Absorptionserhöhungen kann geschlossen werden, dass generell ein plötzlicher Abbruch bei niedrigen Feststoffkonzentration auf ein kontaminiertes Referenzsystem hinweist. Vergleichsweise hohe Aktivkohlepulverkonzentrationen von $1,6 \text{ Gew.}\%$ (höchster beobachteter Wert von c_s^* ; Pal et al. 1982) bei der Absorption von Sauerstoff in Natriumsulfidlösungen können im Allgemeinen mit der Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes erklärt werden, da diese Werte bei höheren Temperaturen (bis 150°C) gemessen wurden. Diese Vermutung wird auch durch die Ergebnisse von Alper (1987) bestätigt, der bei Verwendung sauberer Reagenzien (Na_2S p. a. anstelle von technischem Na_2S) im gleichen gas/flüssig/fest-System wesentlich niedrigere Werte für c_s^* beobachten konnte. Eine Korrelation mit der Partikelgröße kann generell auch über die Adsorptionsgeschwindigkeit von Verunreinigungen erklärt werden (Sontheimer et al. 1985).

Besonders große Unterschiede in den Absorptionsraten durch inerte Feststoffpulver können dann auftreten, wenn bei der chemischen Absorption von Gasen grenzflächenspannungsgetriebene Konvektion auftritt, da hier Spuren von Verunreinigungen eine wesentlich stärkere Abnahme der Absorptionsrate (bis zu 98%) zur Folge haben. Kontaminationseffekte sollten daher maßgeblich zu den großen

Unterschieden in den publizierten Ergebnissen zur Absorption in MEA-Lösungen beigetragen haben (Astarita 1962; Blauwhoff et al. 1984). Auch in diesen Untersuchungen wurde nämlich Kontaminationen keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Zu den Unterschieden dürfte hier auch die Verwendung unterschiedlicher Laborapparate beigetragen haben (Laminarstrahlapparate, Rührzellen). In sich „normal“ verhaltenden Natriumhydroxidlösungen konnte eine Übereinstimmung der Absorptionserhöhungen „ E_{phys} “ und „ E_{ch} “ festgestellt werden. Kontaminationseffekte sollten sich daher in diesen Systemen bei der experimentellen Ermittlung von „echten“ Absorptionsverstärkungen in der Regel nicht bemerkbar machen, da der Kontaminationsfaktor konstant bleibt.

Bei sehr hohen Turbulenzgraden werden in geringfügig kontaminierten Systemen keine signifikanten Absorptionsminderungen beobachtet. Das zeigten eigene Messungen mit Leitungswasser und doppeltdestilliertem Wasser bei höheren Drehzahlen im Autoklaven sowie in einer Blasensäule. Sehr wohl konnte aber durch einen kurzen Hautkontakt der wässrigen Phase auch in der Blasensäule mit einem Flüssigkeitsvolumen von 10 Liter eine Reduktion des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten um 50 % für $k_L a$ -Werte von $0,05 \text{ s}^{-1}$ festgestellt werden. Durch die Zugabe von Aktivkohle konnte diese Absorptionsreduktion wieder eliminiert werden.

Die Erhöhung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten $k_L a$ in elektrolythaltigen Lösungen in Gegenwart von Kleinstblasen sind von den beobachteten Absorptionserhöhungen „ E “ an ebenen Phasengrenzen zu unterscheiden (Wimmers 1987; Lindner 1988). Da eine Erhöhung von k_L durch Feststoffpartikel nicht stattfindet, können die Erhöhungen durch Feststoffpulver in einer gas/flüssig-Dispersion nur noch mit einer Vergrößerung der Stoffaustauschfläche in Einklang gebracht werden. Der Abbruch der Erhöhung bei einer niedrigen Konzentration ($c_S^* \approx 1 \text{ kg/m}^3$) kann hier über die in der flüssigen Phase befindlichen Kleinstblasen erklärt werden, welche durch Haftung an hydrophobe Feststoffpartikel stabilisiert werden können. Größere Schwankungen in der Konzentration c_S^* wurden hier nicht beobachtet. In technischen Reaktionsapparaten kann eine Erhöhung der Stoffübergangsrate durch Feststoffpartikel daher generell nicht ausgeschlossen werden. Zur Voraussage von Absorptionserhöhungen sind Modelle, die lediglich einen Zusammenhang (s. Kap.

2.2.2) mit dem Partikeldurchmesser annehmen, jedoch ungeeignet. Die Erhöhung wird hier noch maßgeblich von der Ionenstärke der Lösung, der Oberflächenpolarität und der Blasengrößenverteilung bestimmt.

Nach der Klärung der beobachteten Absorptionsphänomene können wir abschließend bemerken, dass seit der Einführung der Rührzelle (Lewis 1954a und b; Sherwood und Gordon 1955) bei dem weit überwiegenden Teil der Untersuchungen Kontaminationseffekte unbemerkt geblieben sind. Die Zahl der Arbeiten kann im dreistelligen Bereich vermutet werden. Obwohl den meisten Autoren der Einfluss von Oberflächenfilmen bekannt zu sein scheint, hat sich hier möglicherweise die Auffassung verfestigt, wonach lediglich durch eine „vorsätzliche“ Kontaminierung messbare Effekte erzielt werden könnten (Versteeg et al. 1982).

Bei Gasabsorptionsmessungen ist neben der Apparatur auch eine Reinigung der verwendeten Reagenzien in Betracht zu ziehen. Bei niedrigen Turbulenzgraden können die Messungen zum Ausschluss von Kontaminationseffekten in Gegenwart von geringen Mengen hydrophober Adsorbentien durchgeführt werden. Für Messungen nahe der Raumtemperatur eignet sich neben Aktivkohle auch Graphitpulver. Beim Einsatz von Aktivkohle sollte die Wechselwirkung mit einer eventuell vorhandenen Flüssigphasekomponente berücksichtigt werden. Bei sehr niedrigen Turbulenzgraden ($k_L \leq 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$) ist lediglich die Reinigung mit einem hydrophoben Adsorbens als zuverlässig anzusehen.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit soll zur Klärung der experimentell beobachtbaren Gasabsorptionserhöhungen in gas/flüssig-Systemen in Gegenwart von Feststoffpulvern beitragen. Die Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, dass die Absorptionserhöhungen grundsätzlich drei Arten von Stoffübergangsphänomenen zugeordnet werden können: Neben den selten anzutreffenden „echten“ Absorptionserhöhungen E wurden an planaren Phasengrenzen wesentlich häufiger „scheinbare“ Absorptionserhöhungen „ E “ beobachtet. Von diesen Phänomenen sind Erhöhungen in wässrigen Elektrolytlösungen in Anwesenheit von sehr kleinen Gasblasen zu unterscheiden.

Bei der physikalischen und chemischen Absorption von Gasen kann eine „echte“ Absorptionsbeschleunigung, d. h. eine Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit an einer sauberen Phasengrenze und unter identischen hydrodynamischen Bedingungen, durch inerte Feststoffpulver ausgeschlossen werden, selbst wenn es sich um hochporöse Adsorbentien wie Aktivkohlen handelt, d. h. hier gilt $E = 1$. Die Absorptionserhöhungen „ E_{phys} “ und „ E_{ch} “, die in Gegenwart von hydrophoben Feststoffpulvern an planaren Phasengrenzen beobachtet wurden, weisen lediglich auf eine durch grenzflächenaktive Substanzen hervorgerufene Absorptionshemmung im Referenzsystem hin. Die „Aktivität“ der Feststoffpulver ist somit lediglich durch ihre Affinität für Amphiphile bedingt. Damit sind der häufig zitierte „Shuttle-Mechanismus“ und zahlreiche weitere Modelle als Fehlinterpretationen anzusehen. Eine Akkumulation von mäßig hydrophoben Partikeln an der gas/flüssig-Phasengrenze konnte nicht beobachtet werden. Das Ausmaß der Absorptionsbeschleunigung „ E “ ist generell von der Kontaminationsmenge, der Konvektionsart und -intensität sowie von der Temperatur abhängig. Ein besonders großer Anstieg der Gasabsorptionsgeschwindigkeit durch Feststoffpulver kann insbesondere dann beobachtet werden, wenn während des Absorptionsvorgangs Grenzflächenspannungsgradienten auftreten (Marangoni-Instabilität).

Bei katalytisch aktiven Feststoffen kann eine Verstärkung des gas/flüssig-Stoffübergangs nicht ausgeschlossen werden. Eine Unterscheidung zwischen einer „echten“ Absorptionsverstärkung E und der durch Adsorption von Kontaminationen verursachten Absorptionserhöhung kann im Allgemeinen anhand der

Konzentrationsabhängigkeit erfolgen. Ein Abbruch bei niedrigen Feststoffkonzentrationen weist auf einen Kontaminationseffekt hin.

In elektrolythaltigen Lösungen sind Erhöhungen der Gasabsorptionsgeschwindigkeit durch inerte oder katalytisch aktive Feststoffpulver bei hohen Turbulenzgraden und in Anwesenheit von Kleinstblasen als eine Vergrößerung der Stoffaustauschfläche infolge einer Koaleszenzminderung zu interpretieren, da eine Zunahme von k_L ausgeschlossen werden kann.

Vor der Durchführung von Stoffübergangsuntersuchungen an planaren Phasengrenzen ist eine gründliche Reinigung der Apparatur (und des Absorptionsmittels) unumgänglich. Die störenden Verbindungen sind wohl meist anthropogenen Ursprungs und in Wasser schwerlöslich. Die Zugabe eines hydrophoben Feststoffpulvers bietet sich hier als eine sehr bequeme und zuverlässige Reinigungsmethode an.

Literaturverzeichnis

- Adam, N. K. (1967), *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, New York
- Addison, C. C. und S. K. Hutchinson (1949a), The Properties of Freshly Formed Surfaces. Part XI. Factors Influencing Surface Activity and Adsorption Rates in Aqueous Decyl Alcohol Solutions, *J. chem. Soc.*, 3387-3395
- Addison, C. C. und S. K. Hutchinson (1949b), The Properties of Freshly Formed Surfaces. Part XII. An Experimental Study of the Desorption Process with Particular Reference to Aqueous Decyl Alcohol Solutions, *J. chem. Soc.*, 3395-3403
- Albal, R. S., Shah, Y. T., Schumpe, A. und N. L. Carr (1983), Mass Transfer in Multiphase Agitated Contactors, *Chem. Eng. J.*, **27**, 61-80
- Alper, E., Wichtendahl, B. und W.-D. Deckwer (1980), Gas Absorption Mechanism in Catalytic Slurry Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 217-222
- Alper, E. und W.-D. Deckwer (1981), Comments on Gas Absorption with Catalytic Reaction, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1097-1099
- Alper, E. und W.-D. Deckwer (1983), Some Aspects of Gas Absorption Mechanisms in Slurry Reactors, NATO ASI Series E No.73, Vol. 2, Martinus Nijhoff, Den Haag, S. 199-224
- Alper, E. (1985), Kinetics of Absorption of Oxygen into Aqueous Solutions of Sodium Sulphide Containing Finely Powdered Activated Carbon in a Slurry Reactor, *Chem. Eng. Comm.*, **36**, 45-54
- Alper, E. und S. Öztürk (1986a), The Effect of Activated Carbon Loading on Oxygen Absorption into Aqueous Sodium Sulphide Solution in a Slurry Reactor, *Chem. Eng. J.*, **32**, 127-130
- Alper, E. und S. Öztürk (1986b), Effect of Fine Solid Particles on Gas-Liquid Mass Transfer Rate in a Slurry Reactor, *Chem. Eng. Commun.*, **46**, 147-158
- Alper, E. (1987), Gas Absorption Mechanisms in Catalytic Slurry Reactors, in: *Recent Trends in Chemical Reaction Engineering* (Hrsg.: B. D. Kulkarni, R. A. Mashelkar und M. M. Sharma), Vol. II, Wiley Eastern, New Delhi, S. 130-140
- Archer, R. J. und V. K. La Mer (1954), The Effect of Monolayers on the Rate of Evaporation of Water, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **58**, 807-829

- Archer, R. J. und V. K. La Mer (1955), The Rate of Evaporation of Water through Fatty Acid Monolayers, *J. Phys. Chem.*, **59**, 200-208
- Astarita, G. (1961), Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Monoethanolamine Solutions, *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 202-207
- Astarita, G. (1967), *Mass Transfer with Chemical Reaction*, Elsevier, Amsterdam
- Baerns, M., Hofmann, H. und A. Renken (1987), *Chemische Reaktionstechnik*, Thieme, Stuttgart
- Baker, M. N. (1949), *The Quest for Pure Water*, J. Amer. Water Works Assoc., New York
- Barnes, G. T. (1986), The Effects of Monolayers on the Evaporation of Liquids, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **25**, 89-200
- Bartell, F. E. und Y. Fu (1929), Adsorption from Aqueous Solutions by Silica, *J. Phys. Chem.*, **33**, 676-687
- Beenackers, A. A. C. M. und W. P. M. van Swaaij (1986), Slurry Reactors, Fundamentals and Applications, in: *Chemical Reactor Design and Technology* (Hrsg.: H. de Lasa), NATO ASI, s. 463-538, Martinus Nijhoff, Den Haag
- Beenackers, A. A. C. M. und W. P. M. van Swaaij (1993), Mass Transfer in Gas-Liquid Slurry Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 3109-3139
- Berg, J. C. und A. Acrivos (1965), The Effect of Surface Active Agents on Convection Cells Induced by Surface Tension, *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 737-745
- Beyer, H. und W. Walter (1984), *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 20. Aufl., Hirzel, Stuttgart
- Blank, M. (1962), The Permeability to Monolayers to Several Gases, in: *Retardation of Evaporation by Monolayers*, (Hrsg.: V. K. La Mer), s. 75-95, Academic Press, New York
- Blauwhoff, P. M. M., Versteeg, G. F., und W. P. M. van Swaaij (1984), A Study of the Reaction between CO₂ and Alkanolamines in Aqueous Solutions, *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 207-225
- Brdička, R. (1988), *Grundlagen der physikalischen Chemie*, 15. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin

- Brian, P. L. T., Vivian, J. E. und D. C. Matiatos (1967), Interfacial Turbulence During the Absorption of Carbon Dioxide into Monoethanolamine, *AIChE Journal*, **13**, 28-36
- Bruining, W. J., Joosten, G. E. H., Beenackers, A. A. C. M. und H. Hofmann (1986), Enhancement of Gas-Liquid Mass Transfer by a Dispersed Second Liquid Phase, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1873-1877
- Büttgenbach, S. (1994), *Mikromechanik*, 2. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart
- Burnett, J. und D. Himmelblau (1970), *AIChE Journal*, **16**, 185: zitiert nach Petermann (1976)
- Cammenga, H. K. (1972), *Zur Kinetik des Übergangs kondensierte Phase Dampf*, Habilitationsschrift, TU Braunschweig
- Caskey, J. A., Michelsen, D. L. und Y. P. To (1973), The Effect of Surfactant Hydrophilic Group on Gas Absorption Rates, *J. Col. Interface Sci.*, **42**, 62-69
- CEFIC (1986), *Testmethoden für Aktivkohlen*, Brüssel, Ausgabe November
- Chandrasekaran, K. und M. M. Sharma (1977), Absorption of Oxygen in Aqueous Solutions of Sodium Sulphide in the Presence of Activated Carbon, *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 669-771
- Clarke, J. K. A. (1964), Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide in Monoethanol Solutions at Short Contact Times, *I&EC Fund.*, **3**, 239-245
- Craig, V. S. J., Ninham, B. W. und R. M. Pashley (1993), Effect of Electrolytes on Bubble Coalescence, *Nature*, **364**, 317-319
- Danckwerts, P. V. (1951), Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1460-1467
- Danckwerts, P.V. und A. M. Kennedy (1958), The Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide into Neutral and Alkaline Solutions, *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 201-215
- Danckwerts, P. V. und A. J. Gillham (1966), The Design of Gas Absorbers. I-Methods for Predicting Rates of Absorption with Chemical Reaction in Packed Columns, and Tests with 1 ½ IN Raschig Rings, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **44**, T42-T54
- Danckwerts, P. V. und A. Tavares da Silva (1967), Surface Instability During the Absorption of Carbon Dioxide by Monoethanolamine Solutions, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1153

- Danckwerts, P. V. (1970), *Gas-Liquid Reactions*, McGraw-Hill, New York
- Danckwerts, P. V. (1979), The Reaction of CO₂ with Ethanolamines, *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 443-446
- Davies, J. T. und E. K. Rideal (1961), *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York
- Davies, J. T. und G. R. A. Mayers (1961), The Effect of Interfacial Films on Mass Transfer Rates in Liquid-Liquid Extraction, *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 55-68
- Davies, J. T., Kilner, A. A. und G. A. Ratcliff (1964), The Effect of Diffusivities and Surface Films on Rates of Gas Absorption, *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 583-590
- Davies, J. T. und W. Khan (1965), Surface Clearing by Eddies, *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 713-715
- Davies, J. T. (1966), Mass Transfer and Interfacial Phenomena, *Adv. Chem. Eng.* **6**, 1-50
- Davies, J. T. (1972), *Turbulence Phenomena*, Academic Press, London
- Deckwer, W.-D. und E. Alper (1980), Katalytische Suspensionsreaktoren, *Chem.-Ing.-Tech.*, **52**, 219-228
- Deckwer, W.-D. (1985), *Reaktionstechnik in Blasensäulen*, Salle und Sauerländer, Aarau
- Demmink, J. F., Harm, J. und A. A. C. M. Beenackers (1994), Oxidative Absorption of Hydrogen Sulfide by a Solution of Ferric Nitrilotriacetic Acid Complex in a Cocurrent Down Flow Column Packed with SMV-4 Static Mixers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2989-2995
- Demmink, J. F., Mehra, A. und A. A. C. M. Beenackers (1998), Gas Absorption in the Presence of Particles Showing Interfacial Affinity: Case of Fine Sulfur Precipitates, *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 2885-2902
- Demmink, J. F., Mehra, A. und A. A. C. M. Beenackers (2002), Absorption of Hydrogen Sulphide into Aqueous Solutions of Ferric Nitrilotriacetic Acid: Local Auto-Catalytic Effects, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 1723-1734
- Doraiswamy, L. K. und M. M. Sharma (1984), *Heterogeneous Reactions*, Vol. 2, Wiley, New York

- Downing, A. L. Melbourne, K. V. und A. M. Bruce (1957), The Effect of Contaminants on The Rate of Aeration of Water, *J. appl. Chem.*, **7**, 590-596
- Downs, A. J. und C. J. Adams (1973), Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine, in: *Comprehensive Inorganic Chemistry* (Hrsg.: J. C. Bailar, Jr.), Vol. 2., S. 1280-1329, Pergamon Press, London
- Elschenbroich, C. und A. Salzer (1993), *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart
- Elstner, F. (1978), *Untersuchungen zum Stoffübergang von Sauerstoff aus Luft in wässrige Lösungen*, Dissertation, Universität Dortmund
- Farkas, A. (1991), Catalysis and Catalysts, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Aufl., Band A5, Verlag Chemie, Weinheim
- Franklin, B. (1774), Of the Stilling of Waves by Means of Oil, *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, **64**, 445-460
- Gaines Jr., G. L. (1966), *Insoluble Monolayers at Gas-Liquid Interfaces*, John Wiley & Sons, New York
- Gershfeld, N. L. und R. E. Pagano (1972), Physical Chemistry of Lipid Films at the Air-Water Interface. I. Intermolecular Energies in Single-Component Lipid Films, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1231-1237
- Gershfeld, N. L. (1976), Physical Chemistry of Lipid Films at Fluid Interfaces, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **27**, 349-368
- Godbole, S. P., Schumpe, A. und Y. T. Shah (1990), The Effect of Solid Wettability on Gas/Liquid Mass Transfer in a Slurry Bubble Column, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 3593-3595
- Goodridge, F. und D. J. Bricknell (1962), Interfacial Resistance in the Carbondioxide-Water System, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **40**, 54-60
- Goodridge, F. und I. D. Robb (1965), Mechanism of Interfacial Resistance in Gas Absorption, *I & EC Fundamentals*, **4**, 49-55
- Gun'ko, V. M., Voronin, E. F., Zarko, V. I., Pakhlov, E. M. und A. A. Chuiko (1997), Modification of some Oxides by Organic and Organosilicon Compounds, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **11**, 627-653

Gupta, L. und D. T. Wasan (1974), Surface Shear Viscosity and Related Properties of Adsorbed Surfactant Films, *I & EC Fund.*, **13**, 26-33

Hawke, J. G. und A. G. Parts (1964), *J. Colloid and Interface Sci.*, **19**, 488: zitiert nach Petermann (1976)

Hawke, J. G. und I. White (1970), The Temperature Dependence of the Transmission Coefficient (T_s) for Carbon Dioxide Transport across A Series of Long-Chain Alcohol Monolayers, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2788-2793

Hedestrand, G. (1924), On the Influence of Thin Surface Films on the Evaporation of Water, *J. Phys. Chem.*, **28**, 1245-1252

Henning, K.-D. und J. Degel (1991), *Aktivkohle: Herstellungseigenschaften und Produkteigenschaften*, Carbo-Tech GmbH Essen

Hertl, W. (1968a), Mechanism of Gaseous Siloxane Reaction with Silica. I, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1248-1253

Hertl, W. (1968b), Mechanism of Gaseous Siloxane Reaction with Silica. II, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3993-3997

Hickman, K. C. D. (1952), Surface Behaviour in the Pot Still, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1892-1902

Hickman, K. C. D. und W. A. Torpey (1954), Evaporation of Resting Water, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1446-1450

Higbie, R. (1935), The Rates of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid During Short Periods of Exposure, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **31**, 365-389

Hollemann, A. F. und E. Wiberg (1985), *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin

Holms, H. N. und J. B. Mc Kelvey (1928), The Reversal of Traube's Rule of Adsorption, *J. Phys. Chem.*, **32**, 1522-1523

Holstvoogd, R. D., Ptasiński, K. J. und W. P. M. van Swaaij (1986), Penetration Model for Gas Absorption with Reaction in a Slurry Containing Fine Insoluble Particles, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 867-873

Holstvoogd, R. D. (1988), *The Absorption of Hydrogen in Metal Hydride Slurries, the Influence of Small Solid Particles on the Gas-Liquid Mass Transfer Rate*, Dissertation, Universität Enschede

Holstvoogd, R. D., van Swaaij, W. P. M. und L. L. van Dierendonck (1988), The Absorption of Gases in Aqueous Activated Carbon Slurries Enhanced by Adsorbing or Catalytic Particles, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2181-2187

Holstvoogd, R. D. und W. P. M. van Swaaij (1990), The Influence of Adsorption Capacity on Enhanced Gas Absorption in Activated Carbon Slurries, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 151-162

IUPAC (1972), *Manual of Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*, International Union of Pure and Applied Chemistry

Joosten, G. E. H., Schilder, J. G. M. und J. J. Janssen (1977), The Influence of Suspended Solid Material on the Gas-Liquid Mass Transfer in Stirred Gas-Liquid Contactors, *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 563-566

Kars, R. L., Best, R. J. und A. A. H. Drinkenburg (1979), The Sorption of Propane in Slurries of Active Carbon in Water, *Chem. Eng. J.*, **17**, 201-210

Karve, S. und V. A. Juvekar, Gas Absorption into Slurries Containing Fine Catalyst Particles, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 587-594 (1990)

Kohl, A. L. und F. C. Riesenfeld (1960), *Gas Purification*, McGraw-Hill, New York

Kuhn, A. T., Kelsall, G. H. und M. S. Chana (1983), A Review of the Air Oxidation of Aqueous Sulphide Solutions, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **33A**, 406-414

Laddha, S. S. und P. V. Danckwerts (1981), The Reaction of CO₂ with Ethanolamines: Kinetics from Gas-Absorption, *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 479-482

La Mer, V. K., Healy, T. W. und L. A. G. Aylmore (1964), The Transport of Water through Monolayers of Long-Chain n-Paraffinic Alcohols, *J. Colloid Sci.*, **19**, 673-684

Langmuir, I. und D. B. Langmuir (1927), The Effect of Monomolecular Films on the Evaporation of Ether Solutions, *J. Phys. Chem.*, **31**, 1719-1731

Langmuir, I. (1989), Pathological Science, *Phys. Today*, **42**, 36-48

- Laurent, A. und J.-C. Charpentier (1981), Anwendung experimenteller Labormodelle bei der Voraussage der Leistung von Gas/Flüssigkeits-Reaktoren, *Chem.-Ing.-Tech.*, **53**, 244-251
- Lee, Y. Y. und G. T. Tsao (1972), Oxygen Absorption into Glucose Solution, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1601-1608
- Lefers, J. B., Koetsier, W. T. und W. P. M. van Swaaij (1978), The Oxidation of Sulphide in Aqueous Solutions, *Chem. Eng. J.*, **15**, 111-120
- Lewis, J. B. (1954a), The Mechanisms of Mass-Transfer of Solutes across Liquid-Liquid Interfaces. Part I: The determination of Mass Transfer Coefficients for Binary Systems, *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 248-259
- Lewis, J. B. (1954b), The Mechanisms of Mass-Transfer of Solutes across Liquid-Liquid Interfaces. Part II: The Transfer of Organic Solutes between Solvent and Aqueous Phases, *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 260-278
- Lewis, W. K. und W. G. Whitman (1924), Principles of Gas Absorption, *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 1215-1220
- Li, Z. und W.-D. Deckwer (1982), Adsorption von Gasen an suspendierter Aktivkohle, *Chem.-Ing.-Tech.*, **54**, 669-671
- Lindner, D., Werner, M. und A. Schumpe (1988), Hydrogen Transfer in Slurries of Carbon Supported Catalyst, *AIChE Journal*, **34**, 1691-1697
- Linton, M. und K. L. Sutherland (1958), The Solution of Oxygen through a Monolayer, *Aust. J. Appl. Sci.*, **9**, 18-23
- Lynn, S., Straatemeier, J. R. und H. Kramers (1955), Absorption Studies in the Light of the Penetration Theory I. Long Wetted-Wall Columns, *Chem. Eng. Sci.*, **4**, 49-57
- Machon, V. und V. Linek (1974), Effect of Salts on the Rate of Mass Transfer across a Plane Interface between a Gas and Mechanically Agitated Aqueous Solutions of Inorganic Electrolytes, *Chem. Eng. J.*, **8**, 53-61
- Malmqvist, M. und G. Olofsson (1989), Method of Silanization of Surfaces, USP 4 833 093
- Marucci, G. und L. Nicodemo (1967), Coalescence of Gas Bubbles in Aqueous Solutions of Inorganic Electrolytes, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1257-1265

- Marucci, G. (1969), A Theory of Coalescence, *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 975-985
- Mehra, A. und M. M. Sharma (1984), Absorption with Reaction: Effect of Emulsified Second Liquid Phase, *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 2382-2385
- Mehra, A. und M. M. Sharma (1988), Absorption of Hydrogen Sulphide in Aqueous Solutions of Iodides Containing Dissolved Iodine: Enhancement in Rates due to Precipitated Sulphur, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1071-1081
- Mersmann, A. (1991), Adsorption, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Aufl., Band B3, Verlag Chemie, Weinheim
- Nagl, G. J. (1997), Controlling H₂S Emissions, *Chem. Eng.*, **104**, 125-131
- Nagy, E., Blickle, T. und A. Uhidy (1986), Enhancement of the Gas Absorption Rate as a Function of the Particle Size in Slurry Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 2193-2195
- Nernst, W. (1904), Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen, *Z. phys. Chemie*, **47**, 52-55
- Nitsch, W. (1968), Über die Hemmung der Stoffübertragung durch grenzflächenaktive Komponenten, *Chem.-Ing.-Tech*, **40**, 390-392
- Nitsch, W., Raab, M. und R. Wiedholz (1973), Zum Transportmechanismus der Wärme- und Stoffübertragung zwischen turbulent bewegten flüssigen Phasen, *Chem.-Ing.-Tech*, **45**, 1026-1032
- Nitsch, W. und K. D. Heck (1976), Zur hydrodynamischen Stoffübergangshemmung durch Adsorptionsschichten an flüssig/flüssig-Phasengrenzen, *Wärme- und Stoffübertragung*, **9**, 53-54
- Nitsch, W. und G. Weber (1976), Die Aufhebung der adsorptiven Stoffübergangshemmung im Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration, *Chem.-Ing.-Tech*, **48**, 715
- Noyes, A. A. und W. R. Whitney (1897), Über die Auflösungsgeschwindigkeit von festen Stoffen in ihren eigenen Lösungen, *Z. phys. Chemie*, **23**, 689-692
- Öztürk, S. S. und A. Schumpe (1987), The Influence of Suspended Solids on Oxygen Transfer to Organic Liquids in Bubble Columns, *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1781-1785

Oldenroth, O. (1967), *Untersuchungen über die Hautfettaufnahme und – auswaschbarkeit sowie Vergilbungserscheinungen durch Resthautfettanteile an Unterwäsche aus Baumwoll-, Polyamid-, Polyester- und Polyacrylnitrilfasern*, Schriftenreihe Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Westdeutscher Verl., Köln

Oostwouder, S. P. und V. B. Hodge (1995), Sulferox Process Technology and Application Update, *GRI Sulfur Recovery Conference*, GRI, Radian Corporation, Austin, TX

Ossipow, L. I. (1962), *Surface Chemistry. Theory and Industrial Applications*, Reinhold Publishing Corporation, New York

Pal, S. K., Sharma, M. M. und V. A. Juvekar (1982), Fast Reactions in Slurry Reactors: Catalyst Particle Size Smaller than Film Thickness: Oxidation of Aqueous Sodium Sulphide Solutions with Activated Carbon Particles as Catalyst at Elevated Temperatures, *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 327-336

Pesek, J. J. und H.-D. Lin (1989), Evaluation of Synthetic Procedures für the Chemical Modification of Alumina for HPLC, *Chromatographia*, **28**, 565-568

Petermann, J. (1976), *Der Einfluss der Oberflächenspannung wässriger Systeme auf die Kinetik der Gasabsorption*, Dissertation, Universität Hamburg

Plevan, R. E. und J. A. Quinn (1966), The Effect of Monomolecular Films on the Rate of Gas Absorption into a Quiescent Liquid, *AIChE Journal*, **12**, 894-902

Plueddemann, E. P. (1982), *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York

Pollack, G. L. (1991), Why Gases Dissolve in Liquids, *Science*, **251**, 1323-1330

Popper, K. R. (1994), *Logik der Forschung*, 10. Aufl., Mohr, Tübingen

Ptasinski, K. J. und W. P. M. van Swaaij (1986), Gas Absorption into Slurry: Rate Enhancement by Fine Insoluble Solid Reactants, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 193-194

Py, X., Roizard, C., Bergault, I. und N. Midoux (1995), Physical and Chemical Mass Transfer Enhancement at a Gas-Liquid Interface Due to Fine Catalyst Particles, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **73**, 253-257

Quicker, G. (1983), *Untersuchungen zum Stoffübergang zwischen Gas und Flüssigkeit in Suspensionsreaktoren*, Dissertation, Universität Hannover

Quicker, G., Alper, E. und W.-D. Deckwer (1987), Effect of Fine Activated Carbon Particles on the Rate of CO₂ Absorption, *AIChE Journal*, **33**, 871–875

Quicker, G., Alper, E. und W.-D. Deckwer (1989), Gas Absorption Rates in a Stirred Cell with Plane Interface in the Presence of Fine Particles, *Can. J. chem. Eng.*, **67**, 32-38

Recasens, F., Smith, J. M. und B. J. McCoy (1984), Temperature Effects on Separate Values of Adsorption and Surface Reaction Rates by Dynamic Studies, *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1469-1479

Rideal, E. (1925), On the Influence of Thin Surface Films on the Evaporation of Water, *J. Phys. Chem.*, **29**, 1585-1588

Sada, E., Kumazawa, H., Butt, M. A. und J. E. Lozano (1977a), Interfacial Turbulence During Absorption with Reaction, *J. Chem. Eng. Japan*, **10**, 487-490

Sada, E., Kumazawa, H., Butt, M. A. und J. E. Lozano (1977b), Interfacial Turbulence During Absorption with Reaction, *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 293-296

Sada, E., Kumazawa, H., Shimaoka, K. und T. Kondo (1982), Interfacial Turbulence Accompanying Chemical Absorption into Falling Liquid Film, *AIChE Journal*, **28**, 864-865

Sada, E. und H. Kumazawa (1982), Some Considerations on Chemical Absorption into a Slurry Containing Fine Catalyst Particles, *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 945-948

Sada, E. und H. Kumazawa (1984), Chemical Absorption into Concentrated Slurry: Absorptions of Carbon Dioxide and Sulfur Dioxide into Aqueous Concentrated Slurries of Calcium Hydroxide, *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 117-120

Saha, A. K., Bandyopadhyay, S. S. und A. K. Biswas (1992), Absorption of Carbon Dioxide in Alkanol Amines in the Presence of Fine Activated Carbon Particles, *Can. J. chem. Eng.*, **70**, 193-196

Saraph, V. S. und A. Mehra (1994), Microphase Autocatalysis: Importance of Near Interface Effects, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 949-956

Satterfield, C. N. (1970), *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT, Cambridge/Mass.

Schulze, H. J. (1984), *Physico-Chemical Elementary Processes in Flotation*, Elsevier, Amsterdam

- Schumpe, A., Saxena, A. K. und L. K. Fang (1987a), Gas/Liquid Mass Transfer in a Slurry Bubble Column, *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1787-1796
- Schumpe, A., Saxena, A. K. und K. D. P. Nigam (1987b), Gas/Liquid Mass Transfer in a Bubble Column with Suspended Nonwetable Solids, *AIChE Journal*, **33**, 1916-1920
- Schumpe, A. und K. D. P. Nigam (1996), *Three-Phase Sparged Reactors*, Gordon and Breach, Amsterdam
- Sebba, F. und H. V. A. Briscoe (1940), The Variation of the Solubility of Unimolekular Films with Surface Pressure and its Effect on the Measurement of True Surface Pressure, *J. chem. Soc.*, 114-118
- Sharma, M. M. und P. V. Danckwerts (1970), Chemical Methods of Measuring Interfacial Area and Mass Transfer Coefficients in Two-Fluid Systems, *Brit. Chem. Eng.*, **15**, 522-528
- Sherwood, T. K. und R. L. Pigford (1952), *Absorption and Extraction*, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York
- Sherwood, T. K. und K. F. Gordon (1955), *AIChE Journal*, **1**, 129: zitiert nach Elstner (1978)
- Sherwood, T. K. und E. J. Farkas (1966), Studies of the Slurry Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 573-582
- Small, D. M. (1986), The Physical Chemistry of Lipids, in: *Handbook of Lipid Research*, Vol. 4 (Hrsgb.: D. J. Hanahan), Plenum Press, New York
- Smisek, M. und S. Cerny (1970), *Active Carbon, Manufacture, Properties and Applications*, Elsevier, Amsterdam
- Smith, J. M. (1970), *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, New York
- Sontheimer, H., Frick, B. R., Fetting, J., Hörner, G., Hubele, C. und G. Zimmer (1985), *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*, Eigenverlag, Karlsruhe
- Tinge, J. T. (1987), *Selective Sorption of Gases in Slurries of Activated Carbon in Water*, Dissertation, Universität Groningen

Tinge, J. T., Mencke, K. und A. A. H. Drinkenburg (1987), The Absorption of Propane and Ethene in Slurries of Activated Carbon in Water I, *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1899-1907

Tinge, J. T. und A. A. H. Drinkenburg (1992), The Absorption of Gases into Activated Carbon-Water Slurries in a Stirred Cell, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1337-1345

Tinge, J. T. und A. A. H. Drinkenburg (1995), The Enhancement of the Physical Absorption of Gases in Aqueous Activated Carbon Slurries, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 937-942

Thompson, D. W. (1970), Effect of Interfacial Mobility on Mass Transfer in Gas-Liquid Systems, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**, 243-248

Turro, N. J. (2000), Paradigms Lost and Paradigms Found: Examples of Science Extraordinary and Science Pathological - And How to Tell the Difference, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2255-2259

Tripp, C. P. und M. L. Hair (1993), Chemical Attachment of Chlorosilanes to Silica: A Two-Step Amine-Promoted Reaction, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5693-5698

Tsao, G. T. und D. D. Lee (1975), Oxygen Transfer in Fermentation, *AIChE Journal*, **21**, 979-985

Ulman, A. (1991), *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, Boston MA

Vasconcelos, J. M. T., Rodrigues, J. M. L., Orvalho, S. C. P., Alves, S. S., Mendes, R. L. und A. Reis (2003), Effect of Contaminants on mass transfer Coefficients in Bubble Column and Airlift Contactors, *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 1431-1440

Versteeg, G. F., Blauwhoff, P. M. M. und W. P. M. van Swaaij (1982), The Effect of Diffusivity on Gas-Liquid Mass Transfer in Stirred Vessels. Experiments at Atmospheric and Elevated Pressures, *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1103-1119

Vijayan, S. und A. B. Ponter (1972), Measurement of Interfacial Tension During the Absorption of Carbon Dioxide into Monoethanolamine-Water Mixtures Using an Oscillating Jet, *AIChE Journal*, **18**, 647-649

Vinke, H., Bierman, G., Hamersma, P. J. und J. M. H. Fortuin (1991a), Adhesion of Small Particles to Gas Bubbles: Determination of Small Effective Solid-Liquid-Gas Contact Angles, *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 2497-2506

Vinke, H., Hamersma, P. J. und J. M. H. Fortuin (1991b), Modified Catalysts, EPC 913120879

Vinke, H. (1992), *The Effect of Catalyst Particle-to-Bubble Adhesion on the Mass Transfer in Agitated Slurry Reactors*, Dissertation, Universität Amsterdam

Vinke, H., Hamersma, P. J. und J. M. H. Fortuin (1993), Enhancement of Gas Absorption Rate in Agitated Slurry Reactors by Gas-Adsorbing Particles Adhering to Gas Bubbles, *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 2197-2210

Wedler, G. (1970), *Adsorption*, Verlag Chemie, Weinheim

Weissermel, K. und H.-J. Arpe (1994), *Industrielle Organische Chemie*, Verlag Chemie, 4. Aufl., Weinheim

Werner, D. (1981), Gasreinigungsverfahren für große Wasserstoff-Mengen, *Chem.-Ing.-Tech.*, **53**, 73-81

Westerterp, K. R., van Dierendonck, L. L. und J. de Kraa (1963), Interfacial Areas in Agitated Gas-Liquid Contactors, *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 157-176

White, I. (1976), Effect of Surfactants on the Evaporation of Water Close to 100 °C, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 53-59

Wichmann, K. (1979), *Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung durch Aktivkohle und Adsorption unter Berücksichtigung der biochemischen Prozesse*, Veröffentlichung des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Hannover, Heft 45

Wimmers, O. J. (1987), *The Enhancement of Gas-Absorption by a Heterogeneously Catalysed Chemical Reaction*, Dissertation, Universität Amsterdam

Wimmers, O. J. und J. M. H. Fortuin (1988a), The Use of Adhesion of Catalyst Particles to Gas Bubbles to Achieve Enhancement of Gas Absorption in Slurry Reactors-I. Investigation of Particle-to-Bubble Adhesion Using the Bubble Pick Up Method, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 303-312

Wimmers, O. J. und J. M. H. Fortuin (1988b), The Use of Adhesion of Catalyst Particles to Gas Bubbles to Achieve Enhancement of Gas Absorption in Slurry Reactors-II. Determination of the Enhancement in a Bubbles-Containing Slurry Reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 313-319

- Wimmers, O. J., de Sauvage Notting, H. J. J. und J. M. H. Fortuin (1988), The Effect of the Size of Catalyst Particles Adhering to Gas Bubbles on the Enhancement of Gas Absorption in Slurry Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2155-2159
- Wolf, E., Schulze, F.-W., Petrick, H.-J., Cammenga, H. K. und G. T. Barnes (1979), Der Einfluss technischer Tenside auf den Masse- und Energietransport bei der Wasserverdunstung (II), *Tenside Detergents*, **16**, 57-64
- Wubs, H. J., Beenackers, A. A. C. M. und R. Krishna (1991), Absorption of Hydrogen Sulphide in Aqueous Solutions of Iodine – A Critical Review, *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 703-706
- Wubs, H. J. und A. A. C. M. Beenackers (1994), Kinetics of H₂S Absorption into Aqueous Ferric Solutions of EDTA and HEDTA, *AIChE Journal*, **40**, 433-444
- Yarar, B. (1991), Flotation, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Aufl., Band B2, Verlag Chemie, Weinheim
- Yoshino, N., Yamamoto, Y., Hamano, K. und T. Kawase (1993), Syntheses and Reactions of Metal Organics. XVIII. Syntheses of (1H, 1H, 2H, 2H-Polyfluoroalkyl)trimethoxysilanes and Surface Modification of Glass Plate, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1754-1758
- Zlokarnik, M. (1980), Koaleszenzphänomene im System gasförmig/flüssig und deren Einfluss auf den O₂-Eintrag bei der biologischen Abwasserreinigung, *Korrespondenz Abwasser*, **27**, 728-734

Anhang

Die folgenden Tabellen enthalten die Daten zu den Gasabsorptionsexperimenten aus den Kapiteln 4 und 5.

A1 Tabellen zur physikalischen Absorption von Gasen (Kap. 4)

Wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, handelt es sich bei der gasförmigen Komponente um Sauerstoff.

Tab. A1.1: Einfluss von Aktivkohlepulver (schrittweise hinzugegeben) auf k_L in einer schwach kontaminierten Apparatur (Schrägblattrührer, 200 U/min, 20 °C).

	1. Messung
c_S [kg m ⁻³]	k_L [10 ⁻⁴ m s ⁻¹]
0,00	0,66
0,03	0,77
0,06	0,87
0,12	0,92
0,18	1,04
2,00	1,22
2,00	1,18

Tab. A1.2: Wiederholungsmessung - Abhängigkeit von k_L von der Aktivkohlekonzentration nach dem dreifachen Spülen der Apparatur mit Leitungswasser (200 U/min, Schrägblattrührer).

c_S [kg m ⁻³]	k_L [10 ⁻⁴ m s ⁻¹]
0,00	1,35
0,20	1,35
2,00	1,29

Tab. A1.3: Einfluss von Graphitpulver (1 - 2 μm) auf den Stoffübergangskoeffizienten (schwach kontaminierte Apparatur, Schrägblattrührer, 200 U/min, 20 °C).

1. Messung		Wiederholungsmessung nach dem Spülen des Reaktors mit Leitungswasser	
c_S [kg m^{-3}]	k_L [10^{-4} m s^{-1}]	c_S [kg m^{-3}]	k_L [10^{-4} m s^{-1}]
0,00	0,66	0,00	0,91
0,09	1,02	0,04	1,29
0,20	1,21	2,00	1,31
2,00	1,17		

Tab. A1.4: Einfluss von Aktivkohle auf k_L bei Verwendung des Zylinder-Rührers in der schwach kontaminierten Apparatur (20 °C).

	1. Messung	Nach dem Spülen mit Wasser	Nach „Reinigung“ der Wand
Rührgeschwindigkeit [U/min]	„ E_{phys} “	„ E_{phys} “	„ E_{phys} “
100	3,76	3,62	-
200	3,82	4,24	3,34
600	4,12	4,01	3,56
1000	4,17	4,30	3,72

Tab. A1.5: Zunahme von k_L im zweiphasigen System bei dreifachem Austausch der wässrigen Phase und schnell anschließender Absorptionsmessung in der 4. Flüssigkeit (Zylinder-Rührer, Leitungs- oder bidest. Wasser, 1000 U/min, 20 °C).

Messung	k_L [10^{-4} m s^{-1}]
0	0,363
1	0,541
2	0,677
3	0,853
4	0,801
5	0,858
6	0,956

Tab. A1.6: Zeitabhängigkeit von k_L bei Wiederholungsmessungen ohne Austausch der wässrigen Lösung bei zwei verschiedenen Ausgangswerten von k_L (schwach kontaminierte Apparatur, Zylinder-Rührer, 1000 U/min, 20 °C).

Messung	$k_L [10^{-4} \text{ m s}^{-1}]$	Messung	$k_L [10^{-4} \text{ m s}^{-1}]$
1	0,857	1	0,990
2	0,662	2	0,938
3	0,592	3	0,822
4	0,363	4	0,840
		5	0,842
		6	0,656

Tab. A1.7: Zunahme von k_L bei häufigem Austausch der wässrigen Phase (schwach kontaminierte Apparatur, Schrägblattrührer, 200 U/min, 20 °C).

Messung	$k_L [10^{-4} \text{ m s}^{-1}]$
0	0,704
1	0,917
2	0,926
3	0,961
4	0,976
5	1,07

Tab. A1.8: Zeitabhängigkeit von k_L im System O_2 /Wasser bei Verwendung des Schrägblattrührers in der schwach kontaminierten Apparatur (200 U/min, 20 °C).

Messung	$k_L [10^{-4} \text{ m s}^{-1}]$	Messung	$k_L [10^{-4} \text{ m s}^{-1}]$
1	0,976	1	0,704
2	0,924	2	0,752
3	0,946	3	0,713
4	0,931	4	0,717

Tab. A1.9: Zeitabhängigkeit von k_L bei Wiederholungsmessungen nach der Reinigung der Apparatur (Zylinder-Rührer, doppeldest. Wasser, 1000 U/min, 20 °C).

Messung	$k_L [10^{-4} \text{ m s}^{-1}]$
1	1,57
2	1,52
3	1,66
4	1,50
5	1,43
6	1,38
7	1,40

Tab. A1.10: Einfluss von Aktivkohlepulver ($c_S = 2 \text{ kg m}^{-3}$) auf k_L nach der Reinigung der Apparatur mit organischen Lösungsmitteln (Zylinder-Rührer, 20 °C).

Rührgeschwindigkeit [U/min]	„ E_{phys} “
100	1,40
200	1,14
600	0,94
1000	1,00

Tab A1.11: Einfluss der Konzentration von Aktivkohle- und Siliziumdioxidpulver auf den Stoffübergangskoeffizienten k_L (schwach kontaminierte Apparatur, schrittweise Zugabe des Pulvers, Schrägblattrührer, 20 °C).

$c_S [\text{kg m}^{-3}]$	$k_{L,\text{Kieselgel}} [10^{-4} \text{ m s}^{-1}]$	$c_S [\text{kg m}^{-3}]$	$k_{L,\text{med.K}} [10^{-4} \text{ m s}^{-1}]$
0,00	0,681	0,00	0,66
0,10	0,757	0,03	0,77
0,30	0,712	0,06	0,87
1,00	0,723	0,12	0,92
2,00	0,667	0,18	1,04
		2,00	1,22

Tab. A1.12: Einfluss von Siliziumdioxid- (Kieselgel 40) und Aktivkohlepulver auf den Stoffübergangskoeffizienten k_L in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl (schwach kontaminierte Apparatur, $c_S = 2 \text{ kg m}^{-3}$, Schrägblattrührer, 20°C ; *Reaktorboden nicht isoliert*).

Rührgeschwindigkeit [U/min]	„ E_{phys} “ (SiO ₂)	Rührgeschwindigkeit [U/min]	„ E_{phys} “ (AK)
0	1,14	0	4,83
30	1,04	30	2,65
200	0,98	200	1,67
400	0,97	400	1,56
500	1,07	500	1,47
600	0,90	500	1,38
700	0,89	600	1,18
		600	1,13
		600	1,17
		700	1,04
		700	1,09
		700	1,00

Tab. A1.13: Einfluss von Pd-Trägerkatalysatoren und hydrophobiertem Aluminiumoxid (Octyltrichlorsilan) auf den Stoffübergangskoeffizienten (schwach kontaminiertes System, H₂/Wasser, Schrägblattrührer, $V_L = 300 \text{ ml}$, 20°C).

Pd(10%)/Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃ -OTS		Pd(10%)/AK	
$c_S [\text{kg m}^{-3}]$	„ E_{phys} “	$c_S [\text{kg m}^{-3}]$	„ E_{phys} “	$c_S [\text{kg m}^{-3}]$	„ E_{phys} “
0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
0,00	0,99	0,00	0,99	0,01	1,36
0,00	0,90	0,00	0,94	0,04	1,70
0,01	0,95	0,03	0,78	0,17	1,66

Fortsetzung der Tab. A.13

1,00	0,96	0,50	0,73	5,00	1,45
5,00	0,81	1,50	0,61		

Tab. A1.14: Temperaturabhängigkeit der Absorptionserhöhung „ E_{phys} “ für verschiedene Rührgeschwindigkeiten (stark kontaminiertes System, Schrägblattrührer) und bei stehendem Rührer (schwach kontaminiertes System).

	0 U/min	200 U/min	400 U/min	500 U/min
ϑ [°C]	„ E_{phys} “	„ E_{phys} “	„ E_{phys} “	„ E_{phys} “
4	2,90	7,10	5,91	5,40
20	1,09	4,99	4,59	4,53
30	2,42	4,13	4,32	4,14
50	11,18	4,09	3,79	3,49
80	10,65	3,57	3,13	2,91
100	8,63	3,23	2,47	1,95

Tab. A1.15: Einfluss des Kontaminationszustandes der Apparatur auf den Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten k_L in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit (a (≤ 200 U/min) = $9,03 \text{ m}^{-1}$; a (400, 500 U/min) = $9,36 \text{ m}^{-1(*)}$).

Rührgeschwindigkeit	Wasser/AK	Wasser/Staub	Wasser/Tensid	Wasser/Kontakt
[U/min]	k_L [10^{-4} m s^{-1}]	k_L [10^{-4} m s^{-1}]	k_L [10^{-4} m s^{-1}]	k_L [10^{-4} m s^{-1}]
20	0,098	0,057	-	0,049
30	0,234	0,083	0,081	0,085
200	1,29	0,680	0,333	0,289
400	2,60	1,75	0,512	0,561
500	3,01	2,14	0,787	0,715

* Die Phasengrenzfläche bei 400 und 500 U/min wurde anhand des Strömungsprofils im Plexiglaszylinder abgeschätzt

A2 Tabellen zur chemischen Absorption (Kap. 5)

Bei der Ermittlung der folgenden Messwerte wurde ausschließlich der Schrägblattrührer eingesetzt ($V_L = 332 \text{ ml}$).

Tab. A2.1: Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Stoffübergangsrate in $0,1 \text{ kmol m}^{-3}$ MEA-Lösung (20°C , 200 U/min); Durchführung der Messungen in Richtung niedriger Feststoffkonzentration.

$c_s(\text{AK})$ [kg m^{-3}]	$j(\text{CO}_2)$ [$10^{-5} \text{ kmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$]	$c_s(\text{Graphit})$ [kg m^{-3}]	$j(\text{CO}_2)$ [$10^{-5} \text{ kmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$]
0,00	2,19	0,30	1,86
0,30	2,14	1,00	1,79
1,00	2,17		
5,00	2,10		

$j(\text{CO}_2, \text{Staub}) = 0,31 \cdot 10^{-5} \text{ kmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $j(\text{CO}_2, \text{Hautkontakt}) = 0,15 \cdot 10^{-5} \text{ kmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Tab. A2.2: Absorptionserhöhungen „ E_{ch} “ bei chemischer Absorption von CO_2 in MEA-Lösungen in einer 1 kg m^{-3} Aktivkohlesuspension gegenüber dem schwach (Staub) und stark (Hautkontakt) kontaminierten g/l-System (20°C , 0 und 200 U/min).

$c(\text{MEA})$ [kmol m^{-3}]	„ E_{ch} “ (Staub, 0 U/min)	„ E_{ch} “ (Hautkontakt, 0 U/min)	„ E_{ch} “ (Staub, 200 U/min)	„ E_{ch} “ (Hautkontakt, 200 U/min)
0,10	42,35	48,99	6,55	14,86
0,25	9,47	41,17	4,74	14,07
0,50	2,61	24,64	2,00	13,11
1,00	1,42	16,04	1,25	13,85

Tab. A2.3: Absorptionserhöhungen bei der chemischen Absorption von CO_2 und der physikalischen Absorption von O_2 in $0,1 \text{ kmol m}^{-3}$ MEA-Lösung bei ähnlichem Kontaminationsgrad der Phasengrenze gegenüber dem maximal kontaminierten System (20°C , 200 U/min).

„ E_{ch} “	„ E_{phys} “
12,73	3,57
14,86	3,56
14,38	3,95
10,34	3,22
2,19	1,77

Tab. A2.4: Verlauf der k_L -Werte in Abhängigkeit von der MEA-Konzentration bei unterschiedlichen Kontaminationszuständen der Phasengrenze (O_2/Wasser , 20°C , 200 U/min).

	Staub	Hautkontakt	AK
$c(\text{MEA}) [\text{kmol m}^{-3}]$	$k_L [10^{-4} \text{ m s}^{-1}]$	$k_L [10^{-4} \text{ m s}^{-1}]$	$k_L [10^{-4} \text{ m s}^{-1}]$
0	0,696	0,289	1,29
0,1	0,595	0,340	1,14
0,5	0,580	0,313	1,13
1	0,523	0,274	1,02

Tab. A2.5: Absorptionserhöhungen bei der chemischen Absorption von CO_2 in Lösungen von Natriumhydroxid nach Zugabe von Aktivkohle ($c_S = 1 \text{ kg m}^{-3}$) für verschiedene Kontaminationsgrade der Versuchsanordnung (20°C , 200 U/min).

$c(\text{NaOH}) [\text{kmol m}^{-3}]$	„ E_{ch} “ (Staub)	„ E_{ch} “ (Kontakt)
0,10	2,42	2,58
0,50	2,61	3,10
1,00	2,43	2,89

Tab. A2.6: Stoffübergangskoeffizienten k_L in reinem Wasser und in Lösungen von Natriumhydroxid ($c_S = 1 \text{ kg m}^{-3}$, O_2 , 200 U/min, 20 °C).

	Staub	AK	Hautkontakt
c(NaOH)	$k_L [10^{-4} \text{ m s}^{-1}]$	$k_L [10^{-4} \text{ m s}^{-1}]$	$k_L [10^{-4} \text{ m s}^{-1}]$
0,00	0,696	1,29	0,289
0,50	0,277		
1,00	0,34	1,07	0,308

Tab. A2.7: Stoffübergangsraten von CO_2 in Lösungen von MEA und NaOH in Abhängigkeit vom Kontaminationszustand Apparatur (j in $10^{-5} \text{ kmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 200 U/min, 20 °C).

	MEA			NaOH		
c [kmol m^{-3}]	j(AK)	j(Staub)	j(Hautkontakt)	j(AK)	j(Staub)	j(Hautkontakt)
0,05	1,61	0,31	-	-	-	-
0,10	2,19	0,33	0,11	0,7	0,27	0,25
0,25	4,08	0,85	0,33	-	-	-
0,50	5,06	2,55	0,33	2,26	0,86	0,79
1,00	6,75	5,72	0,36	3,12	1,25	1,14

Tab. A2.8: Experimentell ermittelte Druckabnahmen von CO_2 in Wasser und in der Feststoffsuspension ($c_S = 20 \text{ kg m}^{-3}$, 20 °C, Gleichgewichtsdruck $p_f = 4,930 \pm 0,03 \text{ bar}$).

	Wasser	Wasser/AK	Wasser/Graphit
Messung	$(p_i - p_f)$ in mbar	$(p_i - p_f)$ in mbar	$(p_i - p_f)$ in mbar
1	4613	5043	4620
2	4588	5041	4619
3	4606	5048	4602
4	4617		